

Entwicklung, Aufbau und Test einer statischen
Dampfdruckapparatur für binäre Mischungen

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Georg Nowak

Ebstorf

Referent : Prof. Dr. P. Svejda

Korreferent: Prof. Dr. G. M. Schneider

Bochum 1987

Inhaltsverzeichnis

Seite

Formelzeichen

Zusammenfassung 1

1. Einleitung und Problemstellung 4

2. Meßverfahren und Apparatur 8

2.1 Experimenteller Ablauf 8

2.2 Entgasungszellen und Vakuumsystem 18

2.3 Meßzelle und Dosierspritzen 26

2.4 Thermostatsystem und Temperaturregelung 36

2.5 Druckregelung und Druckbestimmung 38

3. Fehlerabschätzung 48

3.1 Temperaturmessung 48

3.2 Druckbestimmung 50

3.3 Konzentrationsbestimmung in der
flüssigen Phase 52

4.	Berechnung der Dampfphasenzusammensetzung für binäre Systeme	55
4.1	Indirekte Anwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung	58
4.2	Direkte Anwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung	61
4.3	Berechnung von P-y-Kurven mit einem Computerprogramm	69
5.	Messung und Berechnung von Flüssig-Dampf-Phasengleichgewichten ausgewählter binärer Systeme	77
5.1	Testsystem Cyclohexan (1) - Benzol (2) bei $T = 313.15 \text{ K}$	77
5.2	Systeme mit Isooktan als gleichbleibende Komponente bei $T = 293.15 \text{ K}$	85
5.3	Systeme mit 2,4,4-Trimethyl-1-penten als gleichbleibende Komponente bei $T = 293.15 \text{ K}$	97
6.	Tabellen der experimentellen und berechneten Daten für die binären Systeme	107
7.	Tabellen der primären Meßwerte für die binären Systeme	115
	Verzeichnis der Abbildungen	122
	Verzeichnis der Tabellen	124
	Literaturverzeichnis	126

Formelzeichen

A,B,C,D	Koeffizienten des Redlich-Kister-Reihenansatzes
B	zweiter Virialkoeffizient
f	Fugazität
G	Gibbs-Energie
H	Enthalpie
l	Länge
M	Molmasse
m	Masse
N	Widerstandsverhältnis
n	Stoffmenge
P	Druck
R	Gaskonstante Widerstand
T	thermodynamische Temperatur bzw. Kelvin-Temperatur nach der IPTS-68
V	Volumen
x	Flüssigkeitsmolenbruch
y	Dampfmolenbruch
γ	Aktivitätskoeffizient (IUPAC: f)
Δ	Abweichung
δ	Funktion der zweiten Virialkoeffizienten
ϵ	Potentielle Energie im Minimum des Paarpotentials
λ	Wärmeleitfähigkeit
μ	chemisches Potential Dipolmoment

ρ	Dichte
σ	Standardabweichung Nullstelle des Paarpotentials
φ	Fugazitätskoeffizient

Tiefgestellte Indizes

ber	berechnet
exp	experimentell
i	Laufindex
m	molar
mix	Mischung
red	reduziert
rms	quadratischer Mittelwert

Hochgestellte Indizes

E	Exzeß
id	idealer Gaszustand
l	Flüssigkeit
v	Dampf (IUPAC: g)
°	Standardzustand
*	Reinstoff (IUPAC: *)

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Aufbau und Test einer statischen Dampfdruckapparatur für binäre Mischungen beschrieben.

Bei der Entwicklung der Meßapparatur war insbesondere zu berücksichtigen, daß für die statische Methode die Entgasung der Flüssigkeiten und die Dichtheit der Apparatur zwei grundlegende Voraussetzungen sind, die bei der konstruktiven Realisierung der Anlage besonders beachtet werden mußten.

Nach der Entgasung der Reinstoffkomponenten mit Hilfe der Vakuumsublimation wird in der Meßzelle eine Mischung definierter Zusammensetzung hergestellt. Dazu dient eine Dosiervorrichtung, die auf dem Prinzip der kontinuierlichen Verdünnung beruht. Der sich in der thermostatisierten Meßzelle einstellende Sättigungsdampfdruck wird über einen Differenzdruckaufnehmer auf ein großes Luftvolumen übertragen. Eine elektronische Druckregelung gleicht dabei automatisch Druckdifferenzen zwischen den beiden Volumina aus. Die Druckbestimmung erfolgt ebulliometrisch im Luftvolumen, indem die Kondensationstemperatur von Wasserdampf im Ebulliometer bei dem vorgegebenen Druck gemessen wird. Aus der bekannten Dampfdruckgleichung des Wassers läßt sich dann der gesuchte Druck errechnen. Der dem P-T-x-Meßwertetripel entsprechende Dampfdruckbruch y wurde durch numerische Integration einer Differentialgleichung erster Ordnung berechnet, die eine Koexistenzgleichung für das Phasengleichgewicht darstellt und aus der Gibbs-Duhem-Beziehung folgt. Die Koexistenzgleichung berücksichtigt die Nichtidealität der Dampfphase über die zweiten Virialkoeffizienten. Beim Vergleich von Literaturdaten für das System Cyclohexan - Benzol bei $T = 313.15 \text{ K}$, gemessen mit

der dynamischen Methode, mit den in dieser Arbeit ermittelten P-T-x-y-Werten ergab sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Damit konnte die Funktionstüchtigkeit sowohl der Anlage als auch des Computerprogramms zur Berechnung des Dampfmolesbruchs nachgewiesen werden.

Weitere Messungen und Rechnungen wurden an Systemen bei $T = 293.15 \text{ K}$ vorgenommen, die sich aus einem unpolaren Alkan (2,2,4-Trimethylpentan) bzw. einem schwach polaren Alken (2,4,4-Trimethyl-1-penten) und den stärker polaren Verbindungen t-Butylchlorid, Methylethylketon und Acetonitril zusammensetzten. Dabei zeigte sich, daß die Apparatur auch für Mischungen mit unterschiedlichem thermodynamischen Verhalten (Systeme mit großer Differenz in den Reinstoffdampfdrücken, Systeme mit einem Dampfdruckmaximumazeotrop, System mit einem Dreiphasengleichgewicht) geeignet ist.

Die ebulliometrische Druckbestimmung erwies sich als besonders zeitintensiv und experimentell aufwendig für Mischungen mit P-x-Kurven großer Steigung. Der mit der kontinuierlichen Einstellung des Flüssigkeitsmolesbruchs erzielte Zeitgewinn wurde dadurch vollständig kompensiert.

Mit der Berechnung des Dampfmolesbruchs unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung entfällt zwar die experimentelle Bestimmung dieser Größe. Andererseits ist damit aber keine Überprüfung der Daten auf thermodynamische Konsistenz mehr möglich.

Bei Systemen mit einem Dampfdruckextremum ist die Festlegung des azeotropen Punktes aus isothermen P-x-Meßpunkten problematisch, da die Lage dieses Punktes von der P-x-Korrelation abhängig ist. Außerdem nimmt in den Bereichen mit flachem P-x-Kurvenverlauf die Unsicherheit in den berechneten Dampfmolesbrüchen zu. Aus diesen

Gründen sollte zur genauen Bestimmung des isothermen P-x-y-Phasendiagramms im Bereich des azeotropen Punktes die dynamische Methode herangezogen werden.

1. Einleitung und Problemstellung

Das dynamische und statische Verfahren sind die bevorzugten Methoden zur Vermessung von Dampf-Flüssigkeitsphasengleichgewichtigen binärer Mischungen im Niederdruckbereich.

Die dynamische Zirkulationsmethode mit Flüssigkeits- und Dampfumlauf geht auf Arbeiten von Cottrell /1/ und Washburn /2/ zurück und beruht auf folgender Funktionsweise: Eine flüssige Mischung wird durch Wärmezufuhr in einem Siedegefäß zum Sieden erhitzt. Durch ein in die Flüssigkeit eintauchendes Steigrohr, das als Cottrell-Pumpe bezeichnet wird, gelangt ein Gemisch aus Dampfblasen und siedender Flüssigkeit in eine Trennkammer. Hier erfolgen die Einstellung des Systemdrucks, die Messung der entsprechenden Gleichgewichtstemperatur und die Trennung der beiden Gleichgewichtsphasen. Nach Verlassen der Trennkammer wird der Dampf vollständig kondensiert, und sowohl die flüssige Phase als auch das Dampf kondensat werden für weitere Umläufe in die Siedeblase zurückgeführt. Beiden zirkulierenden Flüssigkeitsströmen kann jeweils in einem Sammelgefäß eine Probe entnommen werden, um die Phasenzusammensetzung zu analysieren. Hat sich ein stationärer Betriebszustand eingestellt, d.h., die Phasenzusammensetzungen sind zeitinvariant, wird das diesem Zustand entsprechende Wertequadrupel Temperatur T , Gesamtdruck P , Flüssigkeitsmolenbruch x und Dampf molenbruch y ermittelt. Ein vollständiger Datensatz, der den gesamten Konzentrationsbereich abdeckt, kann entweder isobar oder isotherm aufgenommen werden.

Hála et al. /3/ geben detaillierte Darstellungen verschiedener Umlaufapparaturen, die vor 1965 in der Literatur beschrieben sind. Eine Zusammenstellung apparativer Neuentwicklungen, die auf der Zirkulationsmethode

beruhen, findet sich bei Malanowski /4,5/.

Eine hochvakuumdichte Meßzelle, die mit Anschlüssen für die Flüssigkeitszugabe und die Druckmessung versehen ist, bildet die zentrale Einheit einer statischen Dampfdruckapparatur. Zur Einstellung und Aufrechterhaltung der Meßtemperatur befindet sich die Zelle in einem Thermostaten. Die Flüssigkeit wird in die evakuierte Meßzelle eingefüllt, die Gleichgewichtseinstellung zwischen der Flüssigkeits- und Dampfphase durch intensives Rühren beschleunigt und der Gleichgewichtsdampfdruck bei der durch den Thermostaten festgelegten Temperatur gemessen. Damit stellt die statische Meßmethode ein isothermes Verfahren dar.

Bei der apparativen Realisierung dieses Meßprinzips sind mehrere Aspekte zu beachten. Da die Dampfdruckmessung in einem stofflich geschlossenen System erfolgt, muß die Meßzelle vor der Substanzzugabe vollständig evakuiert werden, und in der Flüssigkeit dürfen keine gelösten Gase mehr enthalten sein. Der Dampfdruckmessung muß daher immer ein geeignetes Entgasungsverfahren vorausgehen. Die Meßzelle muß eine hohe Dichtheit aufweisen, um das Eindringen von Gasen aus der Umgebung während der Druckmessung zu verhindern. Bei der dynamischen Methode werden dagegen gelöste Gase durch den kontinuierlichen Siedetrieb in der Apparatur vor der Messung entfernt.

Da im Niederdruckbereich die Dampfdichte gering ist, müßte aus der Meßzelle ein großes Dampfvolumen entnommen werden, um eine hinreichende Masse an Kondensat zur genauen Dampfphasenanalyse zu erhalten. Um das Phasengleichgewicht durch die Probeentnahme nicht zu stören, darf man dem System aber nur eine äußerst kleine Dampfmenge entziehen. Aufgrund der Gibbs-Duhem-Gleichung läßt sich jedoch der Dampfmolesbruch y aus einem isothermen P - x -Gleichgewichtsdatensatz berechnen, so daß eine Probeentnahme zur experimentellen Dampfphasenanalyse nicht notwendig ist. Deshalb wurde es im vorliegenden Fall vorgezogen, den Dampfmolesbruch zu

berechnen und nicht zu messen. Stellt man die flüssige binäre Mischung in der Meßzelle durch Zugabe definierter Reinstoffmassen her, so läßt sich bei Berücksichtigung der aus der Flüssigkeit in den Dampfraum übergehenden Stoffmengen auch die Zusammensetzung der flüssigen Gleichgewichtsphase messen. Damit reduziert sich das Experiment auf die Messung von Druck, Temperatur und Masse. Inzwischen wird auch die statische Meßmethode häufig bei der Bestimmung von Dampf-Flüssigkeitsphasengleichgewichten angewendet. In der Literatur finden sich zahlreiche Beschreibungen statischer Dampfdruckapparaturen zusammen mit den verwendeten Berechnungsverfahren zur Auswertung der Meßdaten /6-30/.

Bei der Berechnung der Dampfphasenzusammensetzung aus einem P-T-x-Gleichgewichtsdatensatz mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung lassen sich grundsätzlich zwei Methoden unterscheiden.

Das als indirekt bezeichnete Berechnungsverfahren geht von einem vorgegebenen analytischen Ansatz für die molare Exzeß-Gibbs-Energie als Funktion der Flüssigkeitszusammensetzung aus. Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung lassen sich aus diesem Ausdruck Beziehungen für die Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten in der flüssigen Phase ableiten. Die Parameter in den Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten werden dann mit einem Regressionsverfahren bestimmt, das eine aus den experimentellen Daten und dem Ansatz konstruierte Zielfunktion minimiert. Damit stehen für den gesamten Konzentrationsbereich die Aktivitätskoeffizienten zur Verfügung, mit denen sich die Dampfphasenzusammensetzung berechnen läßt. Die zweite Berechnungsmethode ermöglicht die direkte Ermittlung der Dampfphasenzusammensetzung aus einem isothermen P-x-Gleichgewichtsdatensatz. Diesem Verfahren liegt eine Beziehung für das Phasengleichgewicht in Form einer Differentialgleichung erster Ordnung zugrunde, die

einen Zusammenhang zwischen den vier Variablen P , T , x und y herstellt und sich aus der allgemeinen Form der Gibbs-Duhem-Gleichung ableiten läßt. Da eine analytische Lösung dieser Differentialgleichung nicht möglich ist, muß man ein numerisches Integrationsverfahren anwenden.

Die Aufgabenstellung im Rahmen dieser Arbeit bestand darin, eine statische Dampfdruckapparatur aufzubauen, ein Computerprogramm zur direkten Berechnung der Dampfphasenzusammensetzung aus einem isothermen P - x -Meßdatensatz zu entwickeln und die Funktionstüchtigkeit sowohl der Meßapparatur als auch des Auswertungsalgorithmus an ausgewählten binären Systemen zu zeigen.

Als Testsystem zur Überprüfung von Dampfdruckapparaturen wird die Mischung aus Benzol und Cyclohexan empfohlen /20/, da für dieses System umfangreiches Datenmaterial aufgrund verschiedener Meßverfahren vorliegt. Die Gesamtdruckkurve dieses Testsystems wurde bei 313.15 K aufgenommen und mit den Literaturwerten verglichen. Die Auswahl der weiteren binären Mischungen erfolgte unter zwei Aspekten. Im Rahmen eines Forschungsprojektes zur Untersuchung der Mischungseigenschaften von Systemen mit Komponenten abgestufter Polarität /31/ war die Ermittlung der Exzeß-Gibbs-Energie der Modellsysteme erforderlich. Aus den dafür vorgesehenen binären Mischungen wurden die Systeme ausgewählt, die aufgrund der Reinstoffeigenschaften der Mischungspartner ein möglichst unterschiedliches Dampfdruck- und Mischungsverhalten für den Test der Meßapparatur erwarten ließen. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien wurde das Dampf-Flüssigkeitsphasengleichgewicht folgender binärer Systeme bei 293.15 K untersucht:

- Isooktan (2,2,4-Trimethylpentan) mit *t*-Butylchlorid (2-Chloro-2-Methylpropan), Methylethylketon (2-Butanon) und Acetonitril
- 2,4,4-Trimethyl-1-penten mit *t*-Butylchlorid und Methylethylketon.

2. Meßverfahren und Apparatur

Bild 1 zeigt den schematischen Aufbau der Gesamtapparatur. Anhand dieses Funktionsschemas sei zuerst der prinzipielle Ablauf eines Experiments zur Aufnahme einer isothermen Gesamtdruckkurve eines binären Flüssigkeitsgemisches beschrieben. Anschließend wird die Gesamtapparatur in Funktionseinheiten unterteilt und deren konstruktive Realisierung erläutert.

2.1 Experimenteller Ablauf

Die pro Datenpunkt zu bestimmenden Meßgrößen sind der Gesamtdruck, die Temperatur und die Zusammensetzung der binären Flüssigkeitsmischung.

Jeder der beiden entgasten Reinstoffe wird aus der jeweiligen Entgasungszelle in eine evakuierte Dosierspritze überführt. Durch Zugabe einer genau abgemessenen Menge jedes Reinstoffes aus der Dosierspritze in die Meßzelle läßt sich eine Mischung mit definierter Zusammensetzung herstellen. Der sich einstellende Gesamtdruck wird nicht direkt in dem kleinen Dampfvolumen der Gleichgewichtszelle gemessen, sondern mit Hilfe eines Differenzdruckaufnehmers auf ein großes, mit Luft gefülltes Referenzvolumen übertragen. Die Bestimmung des dem Dampfdruck äquivalenten Luftdrucks erfolgt ebulliometrisch, d.h. über die Druckabhängigkeit der Kondensationstemperatur der gewählten Ebulliometerflüssigkeit. Damit läßt sich die Druckmessung auf eine Temperaturmessung zurückführen. Die Untersuchung der Genauigkeit und experimentellen Anwendbarkeit dieses vorgegebenen Verfahrens zur Druckbestimmung war Teil der Aufgabenstellung dieser Arbeit.

Die für die untersuchten Mischungssysteme benötigten Flüssigkeiten wurden vor der Entgasung getrocknet.

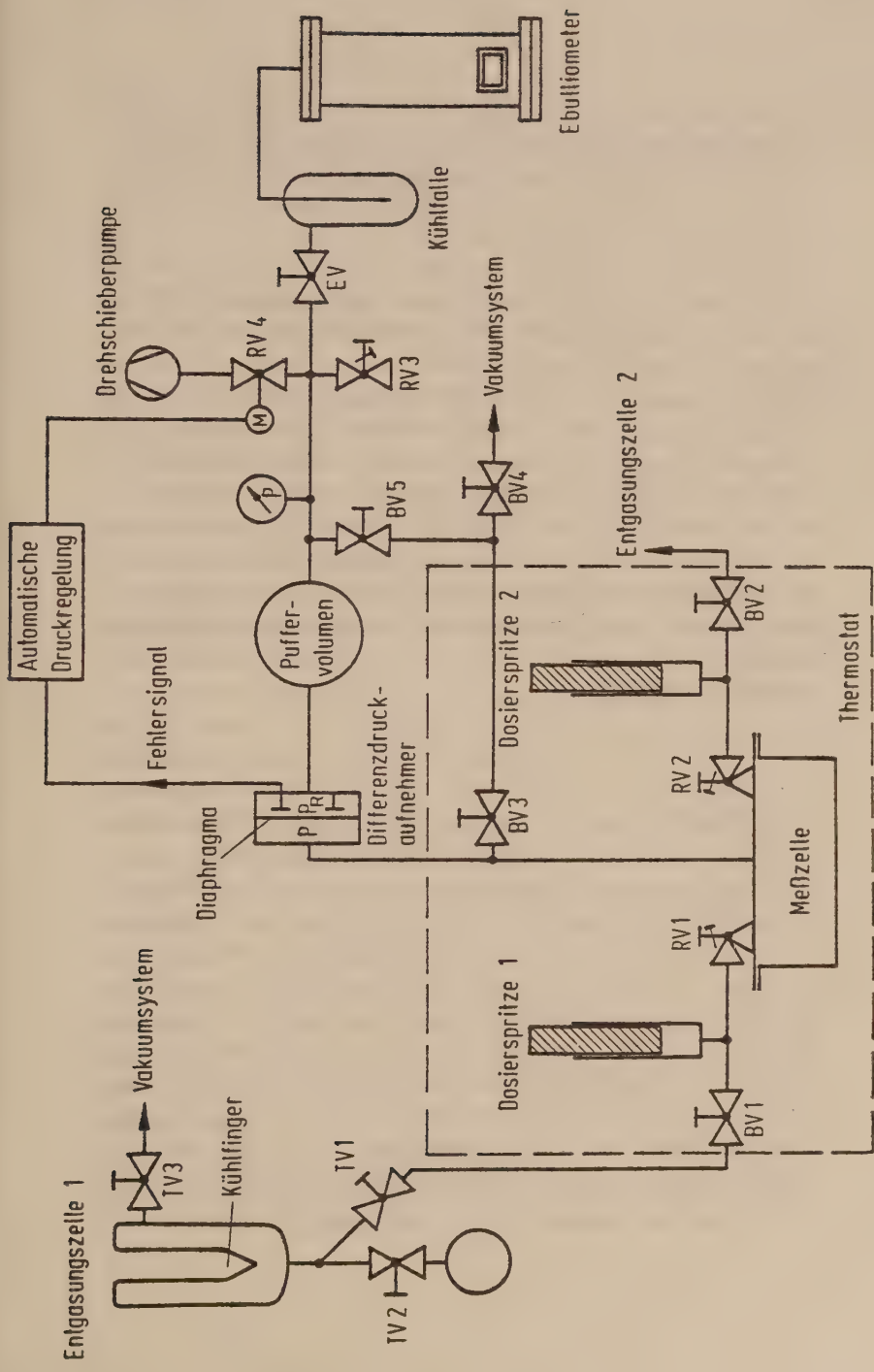


Bild 1: Schematischer Aufbau der Gesamteinrichtung

Dazu wurden die Flüssigkeiten in einen Glaskolben mit Schliffstopfen gefüllt, mit einem geeigneten festen Trocknungsmittel versetzt und für den erforderlichen Zeitraum unter Lichtabschluß aufbewahrt.

Da die statische Meßmethode vollständig entgaste Flüssigkeiten erfordert, beginnt jede Meßreihe mit der Entgasung der beiden Mischungskomponenten. Damit die getrocknete Substanz bei der Überführung in die Entgasungszelle nicht mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kommt, wurde die Flüssigkeit unter Stickstoffüberdruck durch einen PTFE-Schlauch in den Rundkolben der Entgasungszelle geleitet. Durch das geöffnete PTFE-Ventil TV2 (siehe Bild 1) wird die Substanz im Vakuum an den mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfinger der Entgasungszelle sublimiert, während die nichtkondensierbaren Gase über das PTFE-Ventil TV3 kontinuierlich abgepumpt werden.

Nach Schließung der Ventile TV2 und TV3 wird die auf dem Kühlfinger gefrorene Substanz mit Hilfe eines Warmluftgebläses verflüssigt. Über das PTFE-Ventil TV1 und das Faltenbalgventil BV1 gelangt die entgaste erste Reinstoffkomponente in die Dosierspritze 1. Das Feinregelventil RV1 zur Meßzelle ist dabei geschlossen. Die Dosierspritze wurde zuvor sowohl über die Entgasungszelle durch die Leitungen mit den Ventilen TV3, TV1 und BV1 als auch über die Meßzelle durch die Leitungen mit den Ventilen BV4, BV3 und RV1 evakuiert und zusammen mit der Meßzelle in die Thermostatflüssigkeit eingebracht. Nach völlig identischer Verfahrensweise wird die Dosierspritze 2 mit der zweiten Reinstoffkomponente gefüllt, und die beiden Balgventile BV1 und BV2 werden abgesperrt.

Vor der Füllung der Meßzelle mit dem ersten Reinstoff und der anschließenden Druckmessung muß der Nullabgleich des Differenzdruckaufnehmers erfolgen.

Ein Metall-Diaphragma teilt das Metallgehäuse des Differenzdrucksensors in eine Meß- und eine Referenzkammer, in der zwei fixiert angeordnete Elektroden zusammen mit der Metallmembran ein kapazitives System bilden, das Teil einer Reaktanzbrücke ist. Eine druckbedingte Lageveränderung des Diaphragmas verursacht eine Kapazitätsänderung zwischen dem Diaphragma und jeder der beiden Elektroden. Diese Kapazitätsänderung erzeugt in der Meßdiagonalen der Reaktanzbrücke ein Spannungssignal, das als Maß für den Differenzdruck zwischen Meß- und Referenzkammer auf einem Digitalvoltmeter registriert wird.

Zur Justierung des Differenzdrucksensornullpunktes wird auf beiden Seiten des Sensordiaphragmas Druckgleichheit hergestellt. An der mit dem Differenzdruckaufnehmer zur Meßsignalverarbeitung verbundenen Elektroneinheit läßt sich jetzt das Spannungssignal an der Meßdiagonalen der Reaktanzbrücke mit Hilfe eines Digitalvoltmeters auf Null abgleichen.

Da der Differenzdruckaufnehmer außerhalb des Meßzellen-thermostaten angeordnet ist und die Stabilität des Nullpunktes eines elektromechanischen Druckaufnehmers durch Änderungen der Umgebungstemperatur beeinflusst wird, sind der Sensor und seine Meßzellenzuleitung vollständig von einer Heizung umgeben, die die Temperatur auf einem Niveau konstant hält, das ungefähr 5 K über der Meßzellentemperatur liegt. Damit wird sowohl der Sensor thermisch stabilisiert als auch eine Dampfkondensation im Druckaufnehmer verhindert.

Einstellung des Sensornullpunktes:

Durch Öffnen des Faltenbalgventils BV5 in der Bypassleitung lassen sich Meß- und Referenzkammer des Sensors zum

Druckausgleich miteinander verbinden. Um im Meßzellen- und Referenzvolumen mit Hilfe des Manometers den gewünschten Luftdruck konstant einstellen zu können, werden die Ventile RV4, BV4 und das Ebulliometerabsperrenteil EV geschlossen. Bei den geöffneten Ventilen BV3 und BV5 läßt man über das Dosierventil RV3 solange Luft in die Apparatur strömen, bis das Manometer den zum Sensorabgleich notwendigen Druck anzeigt. Nachdem vorher die Temperatur des Druckaufnehmers auf den erforderlichen, konstanten Wert eingeregelt wurde, wird jetzt der Sensornullpunkt an der Elektronikeinheit justiert.

Nach Einstellung des Sensornullpunktes ist darauf zu achten, daß über dem Diaphragma keine schlagartigen Druckdifferenzen von größer als 5 kPa auftreten, da anderenfalls die Nullage der Metallmembran verändert wird. Deshalb werden das Meß- und Referenzvolumen bei geöffnetem Bypassventil BV5 gleichzeitig über das Feinregelventil RV4 von der angeschlossenen Drehschieberpumpe evakuiert. Damit läßt sich eine geringe Evakuierungsrate einstellen, und Druckstöße an der Metallmembran treten nicht auf. Erst wenn über das vollständig geöffnete Regelventil RV4 keine weitere Drucker-niedrigung mehr möglich ist, wird durch Öffnen von BV4 das Vakuumsystem aus einer Turbomolekular- und Drehschieberpumpe dazugeschaltet. Jetzt können durch Schließen von BV5 Meß- und Referenzkammer des Druckaufnehmers voneinander getrennt werden.

Zugabe der ersten Komponente und Messung ihres Dampfdruckes:

Nach Erreichen des Enddruckes von $5 \cdot 10^{-4}$ Pa kann die thermostatisierte Meßzelle mit der ersten Mischungs-komponente gefüllt und der entsprechende Reinstoffdampfdruck gemessen werden. Mit dem Ventil BV3 läßt sich die Meßzelle gegen das Vakuumsystem absperren. Das Referenzvolumen bleibt weiterhin über das halb geöffnete Ven-

til RV4 mit der Drehschieberpumpe verbunden, während die beiden Ventile RV3 und EV geschlossen sind. Durch vorsichtiges Öffnen von RV1 gelangt eine geringe Menge des ersten Reinstoffs in die evakuierte Meßzelle und erzeugt an dem Diaphragma gegenüber dem Referenzvolumen eine Druckdifferenz, die sich nicht schlagartig aufbauen und den Betrag von 5 kPa nicht überschreiten darf. Ein magnetisch angetriebener Rührer ermöglicht eine oftmalige Erneuerung der Dampf-Flüssigkeitsgrenzfläche in der Meßzelle und beschleunigt wesentlich die Einstellung des Gleichgewichtszustandes. Der Meßzellendruck wird anschließend sofort kompensiert, indem man durch langsames Öffnen des Dosierventils RV3 im Referenzvolumen einen Gegendruck aufbaut, der die Metallmembran wieder in ihre Nullage bringt. Nach dieser Verfahrensweise wird zuerst ungefähr ein Drittel des Dosierspritzeninhaltes in die Meßzelle überführt. Aus dem gemessenen Kolbenvorschub in der Dosierspritze und der Reinstoffdichte bei Thermostattemperatur läßt sich die in die Meßzelle eingebrachte Stoffmenge berechnen. Mit Hilfe eines Metallbalges wird nach jeder Reinstoffzugabe in der Dosierspritze ein konstanter Referenzdruck eingestellt. Da alle Volumenmessungen auf diesen Referenzpunkt bezogen werden, entsprechen die in den Dosierspritzen gemessenen Volumendifferenzen den in die Meßzelle eingefüllten Flüssigkeitsvolumina.

Zur Druckbestimmung muß das Ebulliometer über das Ventil EV mit dem Referenzvolumen verbunden werden. Der Ventilkegel des durch einen Elektromotor angetriebenen Regelventils RV4 befindet sich bei laufender Drehschieberpumpe in Mittelstellung, und das Dosierventil RV3 ist manuell so justiert, daß sich im Referenzvolumen ein stationärer Druckzustand zur Kompensation des Meßzellendrucks einstellt. Der im Ebulliometerkolben herrschende Atmosphärendruck muß auf das niedrigere Druckniveau im Referenzvolumen abgesenkt werden. Ein geringer Spindelhub des Ventils EV verringert den Druck im Ebulliometerkolben bei entsprechendem Druckanstieg

im Referenzvolumen. Langsames Schließen des Dosierventils RV3 macht diesen Druckanstieg wieder rückgängig, da das aus dem Ebulliometerkolben zuströmende Luftvolumen über das halbgeöffnete Ventil RV4 abgepumpt wird. Weiteres sukzessives Öffnen von EV bei gleichzeitiger Beobachtung des Digitalvoltmeters, das den Differenzdruck am Diaphragma anzeigt, und eine entsprechende manuelle Regulierung des Luftstromes in das Referenzvolumen ermöglichen einen schrittweisen Druckausgleich zwischen dem Ebulliometer- und dem Referenzvolumen. Der vorübergehend auftretende Differenzdruck zur Meßzelle kann so auf ein Minimum reduziert und ein Druckstoß an der Metallmembran vermieden werden.

Nachdem der Ebulliometerkolben vollständig mit dem Referenzvolumen verbunden ist und sich in dem nunmehr vergrößerten Gesamtvolumen wieder ein stationärer Druckzustand bei manuell minimiertem Differenzdruck eingestellt hat, kann jetzt der Druck im Referenzvolumen elektronisch geregelt werden. Das bei einer druckbedingten Auslenkung des Sensordiaphragmas auftretende Fehlerspannungssignal wird der elektronischen Druckregelungseinheit zugeführt. Diese steuert den Servomotor des Regelventils RV4 so an, daß der Ventilkegel aus seiner Mittelstellung das Ventil je nach Richtung und Betrag des momentanen Differenzdruckes entweder weiter öffnet oder schließt. Dadurch verändert sich das Verhältnis von einströmender zu abgepumpter Luftmenge im Referenzvolumen derart, daß der Referenzdruck wieder den Wert des Meßdruckes erreicht. Bei optimaler Einstellung der Regelungsparameter oszilliert der Differenzdruck um die Nullposition, wobei keine größeren Amplituden als 0.5 Pa auftreten.

Das Wasser im Ebulliometerkolben wird jetzt mit einer elektrischen Heizung zum Sieden erhitzt. Aus der mit

einem Platinwiderstandsthermometer gemessenen Kondensationstemperatur läßt sich über die Dampfdruckgleichung des Wassers der Druck im Referenzvolumen und damit der Dampfdruck in der Meßzelle berechnen. Der Vergleich des experimentell ermittelten Reinstoffdampfdrucks mit Literaturwerten ist ein Hinweis auf die Reinheit der verwendeten Substanz und auf die Vollständigkeit ihrer Entgasung. Experimentell läßt sich die Entgasung auf Vollständigkeit überprüfen, indem man die Flüssigkeit in mehreren Schritten zu gleich großen Anteilen aus der Dosierspritze in die Meßzelle einfüllt. Ein auf unvollständige Entgasung zurückzuführender Druckanstieg ist proportional zur eingefüllten Flüssigkeitsmenge.

Die erste Mischungskomponente wurde stets zu drei gleichen Anteilen in die Meßzelle eingefüllt, wobei sich jeder Flüssigkeitszugabe die Druckermittlung anschloß. Ergab sich dabei ein der zugegebenen Flüssigkeitsmenge proportionaler Druckanstieg, so wurde die noch in der Dosierspritze und der Meßzellenzuleitung verbliebene Flüssigkeit nach Öffnung der Ventile BV1 und TV1 in die Entgasungszelle zurückdestilliert und zusammen mit der im Rundkolben der Entgasungszelle befindlichen Substanz erneut entgast. Nach Entleerung und Trocknung der Meßzelle, Nullabgleich des Drucksensors und Evakuierung der Apparatur wurde der schon beschriebene experimentelle Ablauf wiederholt.

Zugabe der zweiten Komponente und Messung des Dampfdruckes des Gemisches:

Ist der Dampfdruck des ersten Reinstoffes ermittelt, wird sukzessiv die zweite Mischungskomponente über RV2 in die Meßzelle eingeführt und nach jeder Zugabe der Gesamtdruck über der Mischung bestimmt. Dazu muß bei jeder Änderung des Druckes aufgrund der Variation der Mischungszusammensetzung der Druck im Referenzvolumen entsprechend nachgeführt werden. Nach vorübergehender Abschaltung der automatischen Druckregelung wird der

Referenzdruck manuell mit Hilfe von RV3 dem Meßzellen-
druck angeglichen, da die empfindliche elektronische
Regelung spezifisch auf jedes Druckniveau abgestimmt
ist und bei größeren Druckdifferenzen den stabilen
Betriebsbereich verläßt. Die gesamte Änderung des Re-
ferenzdruckes für jeden neuen Meßpunkt muß in möglichst
kleinen Teilbeträgen erfolgen, da der Siedevorgang im
Ebulliometer durch diskontinuierliche Druckvariationen
nicht unterbrochen werden darf. Das ergibt sich aus der
Konstruktion des Ebulliometerkolbens, die noch detail-
liert beschrieben wird. Ist der Differenzdruck manuell
weitgehend minimiert, übernimmt wiederum die automa-
tische Druckregelung die Kontrolle der Diaphragmanul-
lage.

An jedem Meßpunkt muß sich sowohl das Dampf-Flüssig-
keitsphasengleichgewicht in der Meßzelle als auch ein
gleichmäßiger Siedezustand im Ebulliometerkolben ein-
stellen. Die Zeitdauer bis zur Registrierung einer kon-
stanten Kondensationstemperatur im Ebulliometer betrug
für die Phasengleichgewichte der untersuchten Reinstoffe
etwa 30 Minuten und bei den binären Mischungen ungefähr
90 Minuten. Bei den Mischungen hängt die zur Gleichge-
wichtseinstellung notwendige Zeit sowohl von der Art
der Mischungskomponenten als auch vom Konzentrationsbe-
reich ab. Bis zu 3 Stunden Zeit erforderte die Gleichge-
wichtseinstellung in den Konzentrationsrandbereichen der
stark nichtidealen Systeme. Mit dem Platintemperaturfüh-
ler und einer selbstabgleichenden Wechselstrommeßbrücke
wurde der zeitliche Verlauf der Kondensationstemperatur
im Ebulliometerkolben an jedem Meßpunkt kontinuierlich
verfolgt und in Intervallen von 10 Minuten der entspre-
chende Druck berechnet. Als Gleichgewichtsdruck wurde
dann der Druckwert betrachtet, um den gleichmäßige
Schwankungen von weniger als 5 Pa auftraten.

Die Menge des zuerst in die Meßzelle eingefüllten Reinstoffes wird so bemessen, daß nach vollständiger Zugabe der zweiten Mischungskomponente mehr als die Hälfte des Konzentrationsbereiches abgedeckt ist. In einer nach identischer Verfahrensweise durchgeführten zweiten Meßreihe werden die beiden Mischungskomponenten dann in vertauschter Reihenfolge der Meßzelle zugeführt und damit Meßpunkte in der anderen Hälfte des Konzentrationsbereiches aufgenommen. Die Übereinstimmung im Überlappungsgebiet der beiden Meßreihen stellt einen Test auf die Qualität der Meßdaten im Mischungsbereich dar.

Nach Abschluß eines jeden Meßdurchgangs wurden die noch in den Zuleitungen und Dosierspritzen vorhandenen Reinstoffe in die jeweilige Entgasungszelle vollständig zurückdestilliert. Die in diesen Anlagenteilen adsorbierten Substanzspuren konnten dann ohne Kühlfalle vom Vakuumsystem abgepumpt werden.

Der mit Wasser gefüllte Meßzellenthermostat läßt sich mittels einer Hebebühne soweit absenken, daß die Meßzelle frei zugänglich ist und von ihrer Abdeckplatte zur Entleerung und Reinigung demontiert werden kann. Während eines Experimentes befindet sich die Hebebühne auf einer Hubhöhe, die gewährleistet, daß alle von der unterbrochenen Linie auf Bild 1 umfaßten Anlagenteile in die Thermostatflüssigkeit eintauchen.

Bevor die Meßzelle von der Abdeckplatte nach Beendigung einer Meßreihe abgenommen werden kann, müssen das Meß- und Referenzvolumen gleichzeitig belüftet werden. Das Ebulliometerventil EV ist dabei geschlossen, da der Ebulliometerkolben erst nach Abkühlung mit dem Atmosphärendruck verbunden wird. Meß- und Referenzvolumen werden getrennt mittels der Ventile BV3 und RV3 bei

abgekoppelten Vakuumpumpen und nicht gemeinsam über das Bypassventil BV5 belüftet. Damit soll verhindert werden, daß Dämpfe aus der Meßzelle in das Referenzvolumen gelangen. Die Meßzelle wurde entleert, mit Aceton und Methanol gespült und im Trockenschrank unter Vakuum erwärmt. Vor jedem neuen Meßdurchgang wurde die Gesamtapparatur über einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden evakuiert.

Aufgrund der Beschreibung des experimentellen Ablaufs einer statischen Dampfdruckmessung lassen sich in der Gesamtapparatur folgende Funktionseinheiten erkennen, deren konstruktive Merkmale nun detaillierter erläutert werden:

- Entgasungszellen und Vakuumsystem
- Meßzelle und Dosierspritzen
- Thermostatsystem und Temperaturregelung
- Druckregelung und Druckbestimmung.

2.2 Entgasungszellen und Vakuumsystem

Eine notwendige Voraussetzung für die statische Dampfdruckmessung ist die vollständige Entgasung der Apparatur und der flüssigen Reinstoffkomponenten des binären Systems. In der Literatur sind verschiedene Methoden zur Entgasung von Flüssigkeiten beschrieben.

Ein häufig verwendetes Verfahren besteht darin, die Substanz einzufrieren, den Dampfraum zu evakuieren und den festen Stoff anschließend aufzutauen. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis beim Auftauen keine Luftbläschen mehr auftreten [32,33]. Obwohl die Gaslöslichkeit in den meisten Flüssigkeiten gering ist und in den

entsprechenden festen Phasen gewöhnlich noch weiter abnimmt, hat sich dieses Verfahren für eine vollständige Entgasung als unzureichend erwiesen /34/, da die Ausscheidung von Gasen aus übersättigten festen oder flüssigen Lösungen diffusionskontrolliert ist und sich das thermodynamische Gleichgewicht nur sehr langsam einstellt. Die Gleichgewichtseinstellung kann jedoch durch eine ständige Erneuerung der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf wesentlich beschleunigt werden. Läßt man die Flüssigkeit durch einen evakuierten Raum zirkulieren und zersprüht sie zwischenzeitlich in sehr feine Tropfen, so bildet sich eine große, kontinuierlich erneuerte Oberfläche aus /35,36/. Eine weitere Methode zur Grenzflächenenerneuerung besteht darin, die Flüssigkeit in einem horizontal gelagerten Zylinder kräftig zu rühren, wobei die Rührschaufeln der Zylindergeometrie angepaßt sind und sich über die gesamte Gefäßlänge erstrecken /37/. Da eine mit Luft gesättigte Flüssigkeit als eine Lösung aus sehr flüchtigen Bestandteilen und einer relativ dazu weniger flüchtigen Komponente betrachtet werden kann, lassen sich die Gase auch mit dem Verfahren der fraktionierten Destillation von der Flüssigkeit abtrennen. Um eine optimale Anreicherung der flüchtigen Komponenten im Kolonnenkopf zu erzielen, muß die Kolonne bei fast vollständigem Rückfluß betrieben werden. Van Ness und Abbott /38/ haben daher das Vakuumsystem mit dem der Kolonne nachgeschalteten Kühler über eine Glaskapillare von ungefähr 0.1 mm Durchmesser verbunden. Dem Kolonnenkopf werden so nur geringe Mengen an Gasen und Dampf entzogen, und damit ist eine optimale Verfahrensweise bei der fraktionierten Destillation möglich. Bell et al. /39/ haben eine Apparatur entwickelt, mit der sich Flüssigkeiten durch eine Vakuumsublimation entgasen lassen. Da der Aufbau dieser Apparatur die kombinierte

Anwendung mehrerer Entgasungsverfahren zuläßt /10,15/, erschien es sinnvoll, zwei Entgasungszellen nach diesem Konstruktionsschema anfertigen zu lassen.

Eine Entgasungszelle (siehe Bild 2) besteht aus einem 250 ml-Rundkolben zur Aufnahme der Substanz und der eigentlichen Entgasungskammer, die aus zwei konzentrischen Glaszylindern aufgebaut ist. Der innere Zylinder dient als Kühlfinger und hat einen Durchmesser von 60 mm, der Außendurchmesser der Entgasungskammer beträgt 100 mm. Die drei ROTAFLO-Hochleistungsventile TV1, TV2 und TV3 (Corning Limited Laboratory Division) mit einer 6 mm-Bohrung besitzen nachstellbare PTFE-Spindeldichtungen und können unter Vakuum bis zu 10^{-6} mbar verwendet werden. Bei korrekter Einstellung der Dichtung wird dabei eine Leckrate von nicht höher als 10^{-9} mbar·l/s angegeben. Da beim Einfügen der Entgasungszelle in die Gesamtapparatur die Anschlüsse zum Vakuumsystem und zur Dosierspritze gleichzeitig hergestellt werden müssen, empfehlen sich für diese Verbindungen mit einem O-Ring gedichtete Kugelschliffe, die eine hinreichende Flexibilität beim Einpassen der Entgasungszelle gewährleisten. Für den notwendigen Zusammenhalt der Schliffe sorgen Gelenkzangen mit Feder und Blockierungsstift.

Der getrocknete Reinstoff wird über das Ventil TV2 in den Rundkolben eingefüllt. Man entfernt zu diesem Zweck den nachstellbaren Ventilstift und verschließt das Ventil mit einer Schraubkappe, durch die ein PTFE-Schlauch geführt ist. Dieser Schlauch verbindet die Entgasungszelle mit dem Glaskolben, in dem die Substanz über einem Trocknungsmittel aufbewahrt wird. In dem Vorratskolben läßt sich die Schlauchöffnung unter die Flüssigkeitsoberfläche führen, so daß die getrocknete Substanz unter Überdruck in den Rundkolben der Entgasungszelle gefördert werden kann, und zwar ohne Berührung mit der

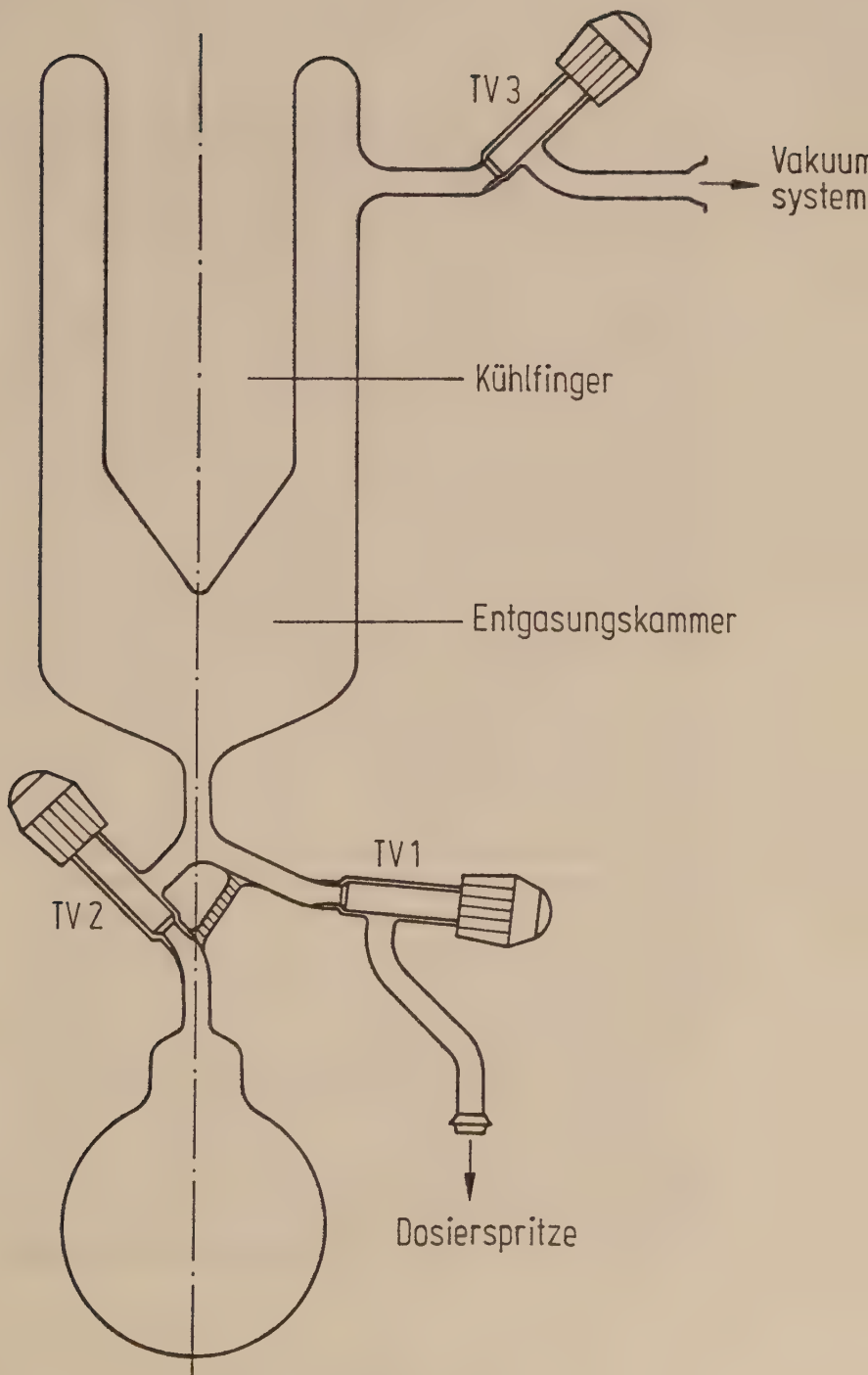


Bild 2: Entgasungszelle

Luftfeuchtigkeit. Der notwendige Überdruck in dem Glas-
kolben wird mit Stickstoff erzeugt, der zur Trocknung
vorher durch eine Säule mit Molekularsieb geleitet wird.
Bevor die Flüssigkeit in den Rundkolben gelangt, kann
die Entgasungszelle bei leicht geöffnetem Ventil TV3
mit dem getrockneten Stickstoff gespült werden. Nach
Austausch der Schraubkappe gegen den Ventilstift und
Justierung der Spindeldichtung beginnt der erste Teil-
vorgang der Flüssigkeitsentgasung. Die Entgasungszelle
ist dabei von der Gesamtapparatur getrennt und über TV3
an eine Drehschiebervakuumpumpe (Leybold-Heraeus,
trivac D2A) mit vorgeschalteter Kühlfalle angeschlos-
sen. Bei geschlossenen Ventilen TV1 und TV2 wird zu-
erst die Entgasungskammer gründlich evakuiert und dann
durch mehrmaliges kurzzeitiges Öffnen von TV2 der Stick-
stoff über der Flüssigkeit entfernt. Der erste Teilvor-
gang der Entgasung besteht in einem zweimaligen Ein-
frieren und Auftauen der Substanz und anschließendem
Auskochen mit periodischem Abziehen des Dampfes und des
in ihm angereicherten Gases. Zum Einfrieren der Flüssig-
keit wird der Rundkolben der Entgasungszelle von einem
Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff umschlossen. Beim
Auftauen pumpt man die als Blasen an die Substanzober-
fläche steigenden Gase durch die geöffneten Ventile
TV2 und TV3 kontinuierlich ab. Zum Kochen unter Rück-
fluß wird der Kühlfinger mit einer Eis/Wasser-Kälte-
mischung gefüllt, TV3 geschlossen und der Rundkolben
mit einer Heizhaube erwärmt. Die gelösten Gase reichern
sich in der Entgasungskammer an und werden während des
ungefähr dreistündigen Kochvorganges in Zeitabständen
von 30 Minuten mit dem Dampf abgepumpt. Diesem Entga-
sungsverfahren schließt sich die von Bell et al. /39/
beschriebene Methode der Vakuumsublimation an. Die Ent-
gasungszelle wird über die beiden Kugelschliffverbin-
dungen in die Gesamtapparatur eingefügt und ist damit

durch TV3 mit einem Pumpstand verbunden, der aus einer Drehschiebervorpumpe (Leybold-Heraeus, trivac D2A) und einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TPH 040) besteht. Bei geschlossenem Ventil TV2 evakuiert man zunächst das noch auf Atmosphärendruck befindliche Leitungsstück zwischen TV1 und BV1 (siehe Bild 1). Dann wird die Flüssigkeit in dem Rundkolben der Entgasungszelle eingefroren und der Kühlfinger mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Öffnet man TV2, so schlägt sich die Substanz als ein trockener Kristallmantel auf der Glasoberfläche des Kühlfingers nieder, während die nichtkondensierbaren Gase ständig über TV3 abgepumpt werden. Überschreitet die Sublimationsgeschwindigkeit, die sich mit TV2 regulieren läßt, einen kritischen Wert, so bildet sich im Bereich der Kühlfingerspitze eine das Kühlmittel abschirmende Schichtdicke aus, die das weitere Kondensieren als Feststoff verhindert. Die Substanz tropft dann in den Rundkolben zurück. Diese Isolationswirkung beschränkt auch bei vorgegebener Kühlerfläche die Gesamtmenge der Flüssigkeit, die sich mit dem Sublimationsverfahren entgasen läßt, da der Kristallmantel auf dem Kühlfinger nicht über eine bestimmte Schichtdicke hinaus wachsen kann. Hat sich in der Entgasungskammer eine für die Füllung der Dosierspritze hinreichende Menge an Kondensat gebildet, so schließt man TV2 und TV3, entfernt den flüssigen Stickstoff aus dem Kühlfinger und beschleunigt das Abtauen des Kristallmantels mit einem Warmluftgebläse. Während des Tauvorganges ist es notwendig, die Spindeldichtungen der beiden Teflonventile TV1 und TV2 nachzuspannen, um die von der abtropfenden kalten Flüssigkeit bewirkte radiale Kontraktion des Ventilstiftmaterials zu kompensieren und damit einen Gaseinbruch aus der Atmosphäre zu verhindern. Durch das geöffnete Ventil TV1 gelangt die entgaste Flüssigkeit in die evakuierte Dosierspritze.

Um die Dosierspritze vollständig mit der Substanz zu füllen, muß durch Erwärmung mit dem Luftgebläse in der Entgasungskammer ein Druck erzeugt werden, der etwas über dem Dampfdruck bei der Thermostatterperatur liegt. Die zweite Mischungskomponente wird parallel nach einem identischen Verfahren entgast und in die entsprechende Dosierspritze gefüllt.

Der bei der Kombination der drei Entgasungsmethoden auftretende Substanzverlust wird auf weniger als 10 % geschätzt und ist beim Füllen der Entgasungszelle zu berücksichtigen. Die Flüssigkeit, die sich nach dem Füllen der Dosierspritze in dem Leitungsabschnitt zwischen TV1 und BV1 befindet (siehe Bild 1) kann in den Rundkolben der Entgasungszelle zurückdestilliert und für eine weitere Messung verwendet werden.

Das Vakuumsystem besteht aus einem Turmaufbau aus Kleinflanschelementen der Nennweite DN 40, der als Verteiler für die Anschlüsse zu den beiden Entgasungszellen, der Meßzelle und dem Referenzvolumen dient. Die beiden Entgasungszellen sind jeweils über einen Viton-O-Ring gedichteten Kugelschliff, einen Glas-Metallübergang und einen Edelstahl-Wellenschlauch der Nennweite DN 25 mit einem Reduzierkreuzstück verbunden, das den oberen Abschluß des Verteilers bildet. Da bei Pumpbetrieb die Wellschläuche durch die Druckdifferenz zwischen Vakuum und Umgebungsdruck axial zusammengepreßt und damit auf die Entgasungszelle Zugkräfte ausgeübt werden, sind zwischen den Spannringen an den Metallschlauchflanschen Rundeisenstäbe

verankert, die die Zugkräfte aufnehmen. An das Reduzierkreuzstück ist weiterhin ein Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter angeflanscht, das aus einem Einbau-Elektrodensystem (Leybold-Heraeus, IE 10) mit einem Betriebsgerät zur Druckanzeige (Leybold-Heraeus, IONIVAC IM 110) besteht. Der in dem Vakuumsystem zu erreichende Enddruck beträgt $5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Die Verbindung zwischen dem Turmaufbau des Vakuumsystems und dem Balgventil BV3 (siehe Bild 1) ist eine Werkstattanfertigung und besteht aus einem zweiteiligen 10 mm-Edelstahlrohr, das mit einem Edelstahl-Faltenbalg als Zwischenstück verschweißt ist, um unterschiedliche Anschlußhöhen verbinden zu können. Aufgrund der großen Flexibilität dieses Faltenbalges ist es möglich, BV3 vollständig in die Thermostatflüssigkeit eintauchen zu lassen und somit die Dampfkondensation in diesem Anlagenteil zu verhindern. BV4 und BV5 sind zwei Federbalg-Eckventile (Balzers, EVA 040 HX, EVA 016 HX) und werden als Absperrventil gegen den Pumpstand bzw. als Bypassventil eingesetzt. Im Referenzvolumen ist es hinreichend, die Verbindungen in Form von Gummischläuchen und gefetteten Kegelschliffen auszuführen, da in diesem Anlagenteil kein Hochvakuum erzeugt werden muß und damit keine großen Anforderungen an die Dichtheit des Leitungsmaterials gestellt werden. RV3 ist ein fein regulierbares Gaseinlaßventil, dessen Öffnung sich bis zu einer maximalen Leckrate von 133 mbar·l/s mit einer Mikrometerschraube einstellen läßt. Als Ebulliometerventil EV wird ein ROTAFLO-Ventil mit nachspannbarer PTFE-Spindelichtung verwendet. Ein Röhrenfedervakuummeter dient zur Druckkontrolle beim Nullabgleich des Differenzdruckaufnehmers. Das Puffervolumen zur Dämpfung von Druckwellen besteht aus einem 4 l-Rundkolben aus Glas.

2.3 Meßzelle und Dosierspritzen

Die Meßzelle mit den Anschlüssen für die Substanzzugabe und den Verbindungen zum Vakuumsystem und Differenzdruckaufnehmer stellt die zentrale Einheit der statischen Dampfdruckapparatur dar. An die Dichtheit dieses Bauteils werden besonders hohe Anforderungen gestellt, da durch Lecks einströmende Gase die Messung des Gesamtdruckes in unzulässiger Weise verfälschen. Die Meßzelle (siehe Bild 3) besteht aus einer runden Edelstahlabdeckplatte (Werkstoff-Nr. 1.4541, $\varnothing=95$ mm) und einem angeflanschten zylindrischen Glasbehälter. In die Abdeckplatte sind zwei Feinregeleckventile (DruVa, BV 038 E/100) zur Flüssigkeitszugabe aus den Dosierspritzen eingelassen. Der untere Teil des Sechskants der Ventilkörper wurde dazu abgedreht und in einer Bohrung mit der Abdeckplatte von der Unterseite verschweißt. So tritt zwischen der Dichtung durch den Hartmetallkonus im Ventilsitz und dem Meßzellenvolumen kein Totraum auf, in dem sich aufgrund von Adhäsionskräften Flüssigkeit ansammeln kann, da bei jeder Substanzzugabe die Flüssigkeitsmenge vollständig aus der Dosierspritze in das Meßzellenvolumen überführt werden muß, um die Zusammensetzung der flüssigen Mischphase aus den Massen der Reinstoffkomponenten berechnen zu können.

Bei der Verschweißung mit der Abdeckplatte ist der Ventilkörper einer großen thermischen Belastung ausgesetzt, die eine Verformung der Ventilbohrung bewirkt. Um die ursprüngliche, höchstzulässige Helium-Leckrate von 10^{-9} mbar·l/s wieder zu gewährleisten, mußten beide

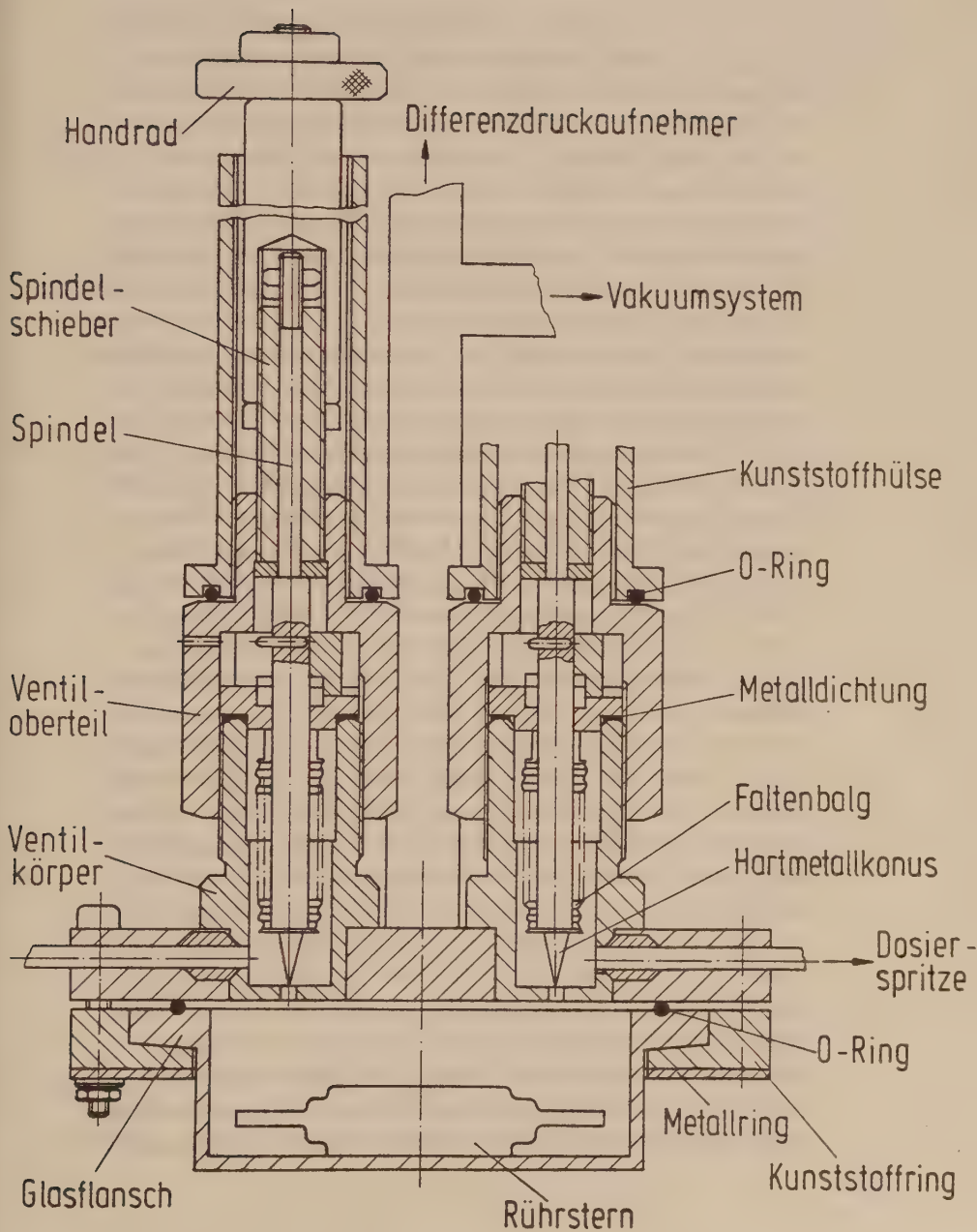


Bild 3: Meßzelle

Ventilsitze nachgearbeitet werden. Da die Dichtung im Ventilsitz durch das Anpressen des Hartmetallkonus gegen die obere Kante der zylindrischen Ventilbohrung zustande kommt, wurden zuerst die Ventilbohrungen mit Reibahlen um jeweils insgesamt 0.15 mm in 0.01 mm-Schritten vergrößert, um den kreisrunden Querschnitt der Bohrungen wiederherzustellen. Daraufhin wurde der obere Rand jeder Ventilbohrung mit Schleifmitteln abgestufter Körnung nachgeschliffen, um an der Dichtungsstelle eine scharfe Kante auszubilden. Zum Einschleifen des Ventilsitzes diente ein Messingbolzen mit geringem Spiel zum Innendurchmesser des Ventilgrundkörpers. Nach Auftragung einer dünnen Schleifmittelschicht auf die Stirnfläche des Messingbolzens wurde dieser in den Ventilkörper eingeführt und der obere Rand der Ventilbohrung mit einer rotierenden Bewegung abgeschliffen. Dabei erhielt der Bolzen durch einen an seiner Stirnfläche angedrehten Zapfen in der Ventilbohrung eine zusätzliche Führung. Nach jeder Vergrößerung der Ventilbohrung um jeweils 0.05 mm mit anschließendem Schleifvorgang wurden die Ventilkörper sorgfältig im Ultraschallbad gereinigt, die Ventile zusammengebaut und mit einem Helium-Lecksucher auf Massenspektrometerbasis (Leybold-Heraeus, M2By) bezüglich der Dichtheit überprüft. Bei der Reinigung im Ultraschallbad müssen die bei der Bearbeitung der Ventilsitze anfallenden Späne vollständig entfernt werden, da beim Schließen des Ventils der Hartmetallkonus noch vorhandene Späne in den Ventilsitz preßt und die Dichtkante damit zerstört.

Die seitlichen Anschlüsse der beiden Eckventile sind über Reduzierstücke mit 1/8"-Edelstahlrohren verschweißt, die die Verbindung zu den Dosierspritzen herstellen. Da die seitlichen Ventilanschlüsse unterhalb der Abdeckplattenoberkante angeordnet sind, mußten

die Verbindungsleitungen in einer Nut versenkt werden. Die Anforderungen an die beiden Dosierventile bezüglich der Dichtheit sowohl im Sitz als auch zur Atmosphäre werden am besten von Faltenbalgventilen in Ganzmetallausführung (Edelstahl, 1.4571) erfüllt. Ein Faltenbalgventil unterscheidet sich durch sein besonderes Dichtungssystem von normalen packungsgedichteten Ventilen mit gleitender Dichtung. Die Stopfbuchsenventile weisen mit zunehmender Betriebsdauer größere Leckagen auf, und die Stopfbuchsenpackung muß periodisch nachgezogen werden, um die Leckrate in Grenzen zu halten. Das statische Dichtungsprinzip der Faltenbalgventile hingegen macht gleitende Dichtungen und damit ein Nachziehen des Dichtungssystems überflüssig. Durch Verbindung des einen Faltenbalgendes mit der Ventilachse und des anderen Endes mit einem Auflageteller entsteht eine metallische Abdichtung der Ventilachse, die eine lineare Bewegung des Ventilkegels ermöglicht. Das Ventiloberteil preßt einen Metalledicht-ring über den Auflageteller auf die geläppte Dichtfläche des Ventilkörpers und stellt damit die statische Dichtung zur Atmosphäre her. Die Drehbewegung des Handrads überträgt sich verdrehsicher in eine axiale Bewegung der durchgehenden Spindel, wobei der Faltenbalg entweder auseinandergedrückt oder zusammengezogen wird. Bei häufiger Demontage der Faltenbalgventile bieten die Originaldichtfolien aus Hastelloy C keine ausreichende Dichtheit mehr. Die Dichtfolien wurden daher durch Kupferringdichtungen ersetzt. Bei der Bestimmung der Widerstandsfähigkeit der Kupferdichtungen gegenüber den verwendeten Meßsubstanzen durch Volltauchen eines Probekörpers in das betreffende Medium zeigte sich eine Veränderung der Dichtfläche bei mehrtägigem Kontakt mit Acetonitril. Die Verweilzeit dieser Substanz in der Apparatur wurde aus diesem Grund auf ein Minimum redu-

ziert und das entsprechende Dosierventil nach beendigter Messung mehrmals mit Methanol gespült.

Während eines Meßdurchgangs befindet sich die Meßzelle und damit auch die Abdeckplatte mit den beiden Feinregelventilen vollständig im Thermostaten. Um das Eindringen der Temperierflüssigkeit in die Ventilgehäuse zu verhindern, ist auf das Gewinde am Gehäuseoberteil jeweils eine Kunststoffhülse geschraubt, die dabei einen O-Ring zur Abdichtung gegen die Stirnfläche des Ventiloberteils preßt. Die Wellen mit den Handrädern zur Betätigung der Ventile sind in hinreichender Länge so gefertigt, daß eine Ventilbedienung außerhalb des Thermostaten möglich ist.

Zum Anschluß der Meßzelle an den Differenzdruckaufnehmer und an das Vakuumsystem ist ein 10 mm-Edelstahlrohr in der Abdeckplatte verschweißt. Der Differenzdruckaufnehmer wird über eine Quetschringverschraubung (Cajon Company, SS-4-VCR) mit dem Rohr verbunden, die eine Helium-Leckrate kleiner als 10^{-8} mbar·l/s aufweist. Als Absperrorgan zum Vakuumsystem dient das Edelstahl-Faltenbalgventil BV3 (Nupro Company, SS-10BG-MM, siehe Bild 1), das über eine Swagelok-Klemmringverschraubung (Crawford Fitting Company) auf den Anschlußstutzen der Meßzellenzuleitung montiert ist. Auch an dieser Verbindung trat keine Leckrate größer als 10^{-8} mbar·l/s auf.

Das Dichtelement zwischen der Abdeckplatte und dem Flansch des Glasbehälters besteht aus einem Perfluorelastomer-O-Ring (Du Pont de Nemours, Kalrez 1050), der sich durch eine hohe Chemikalienbeständigkeit und geringe Entgasung im Hochvakuum auszeichnet. Durch das Anpressen eines Kunststoffringes gegen den Glasflansch werden die Dichtkräfte über 12 auf dem Umfang verteilte Zylinderschrauben mit Innensechskant

aufgebracht. Der Kunststoffring ist zusätzlich noch mit einem Metallring unterlegt. Die Fügefläche der Abdeckplatte ist mit einem Mittenrauhwert von $R_a \leq 1.8 \mu\text{m}$ plangedreht. Bei der abschließenden Dichtigkeitsüberprüfung der montierten Meßzelle konnte weder in den Ventilsitzen noch an den lösbaren bzw. unlösbaren Verbindungen eine Helium-Leckrate größer als $10^{-8} \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$ bei einem Druckgefälle von 1 bar festgestellt werden. Der berechnete Druckanstieg aufgrund dieser Leckrate bei einem Meßzellenvolumen von 60 cm^3 beträgt nach 20 h etwa 1 Pa.

Die Einstellung des Phasengleichgewichtes in der Meßzelle wird durch intensives Rühren mit oftmaliger Erneuerung der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf wesentlich beschleunigt. Verschiedene von einem Kunststoffgekapselten Magneten (Toyo Kagaku Sangyo, Reverstir RS-8) unterhalb der Meßzelle angetriebene Rührer wurden hinsichtlich ihrer Effektivität getestet. Dabei erwies sich eine sternförmige Rührergeometrie (Janke & Kunkel, F 37146) zur Erzeugung einer möglichst großen Phasengrenzfläche am wirkungsvollsten.

Die beiden Dosierspritzen identischer Bauart (siehe Bild 4) sind ebenfalls Werkstattanfertigungen und dienen zur Zugabe definierter Reinstoffmengen in die Meßzelle, aus denen die Zusammensetzung der flüssigen Mischphase berechnet werden kann. Eine Dosiervorrichtung besteht aus einem Edelstahlzylinder (Werkstoff-Nr. 1.4541), in den ein Kolben aus blankgezogenem Rundstahl (Werkstoff-Nr. 1.4571) durch eine Stopfbuchsen-dichtung vorgetrieben wird und dabei ein äquivalentes Flüssigkeitsvolumen verdrängt. Zylinder und Stopfbuchse sind aus einem Stück gedreht. Das Fassungsvermögen eines Zylinders beträgt ungefähr 15 cm^3 . Die Packung für die dynamische Dichtung ist aus PTFE gefertigt,

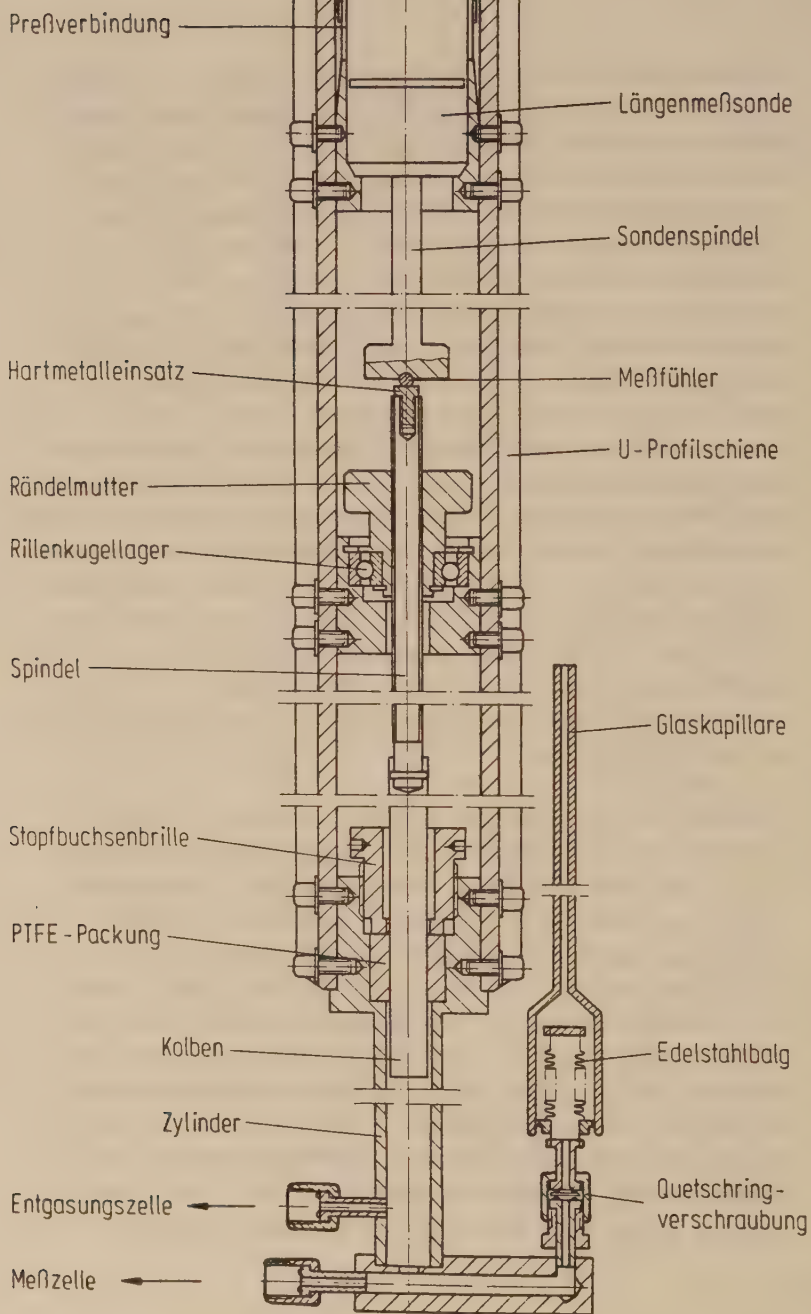


Bild 4: Dosierspritze

das eine hohe Chemikalienbeständigkeit und einen geringen Reibungskoeffizienten besitzt. Eine nachstellbare Stopfbuchsenbrille erzeugt die für die Abdichtung notwendige Flächenpressung. Die Rotationsbewegung einer Rändelmutter wird verdrehsicher in die axiale Vorschubbewegung einer Spindel (10 mm metrisches ISO-Gewinde) übersetzt, die mit dem Kolben verstiftet ist. Rändelmutter und Rillenkugellager sind mit einer Übermaßpassung zusammengefügt, zwei Sicherungsringe bilden eine zusätzliche Fixierung des Kugellagers. Das Spindelgewinde muß periodisch mit einem Festschmierstoff (Molybdändisulfid) nachgeschmiert werden, um den Abrieb des Muttergewindes aus Messing zu begrenzen. Das durch den Kolbenvortrieb in die Meßzelle überführte Flüssigkeitsvolumen läßt sich berechnen aus der Querschnittsfläche des Rundstahls ($\varnothing=12$ mm) und dem von einem Referenzpunkt aus gemessenen Kolbenvorschub. Die Längenmessung wird mit einem digitalen Meßsystem durchgeführt, das aus einer Meßsonde (Sony, Magnescale, DG-155) für jede Dosierspritze und einem Digitalzähler (Sony Magnescale, LY-101) besteht. Der Sondenmeßbereich beträgt 155 mm und die Auflösung 0.001 mm. Das Magnescale-System arbeitet nach dem Prinzip der Magnetaufzeichnung /40/. Mit einer Wechselspannung ist auf einen magnetisierbaren Werkstoff eine gleichbleibende Teilung als Maßstab aufmagnetisiert. Für jede Halbwelle entstehen dabei magnetische Bezirke von 0.2 mm Länge, die in Längsrichtung mit den Polen gegeneinander gerichtet sind. Eine an dieser Magnetfeldanordnung entlanggeführte Lesekopfspule ändert sinusförmig ihre Induktivität. Der Lesekopf nimmt die Teilung auf und setzt sie in ein elektrisches Signal für den Digitalzähler um. Die Sinus-Charakteristik der induktiven Widerstandsänderung gewährleistet dabei eine hohe Interpolationsgenauigkeit. Jeder beliebige Wert auf

der Meßstrecke kann als Nullpunkt gewählt werden. Beide Längenmeßsonden werden jeweils durch ein Auflager und zwei Preßverbindungen fixiert. Der Dosierzylinder, der Kolbenvortrieb und das Meßsondenlager sind über zwei U-Profilstahlschienen zu einer Einheit verschraubt. Ein Hartmetalleinsatz in der Gewindestange bildet das Auflager für den Meßfühler, um einen Meßfehler durch plastische Materialverformung auszuschließen. Die Kugelgeometrie des Meßfühlers gewährleistet eine punktförmige Auflage und verhindert damit Meßfehler durch Verkanten bei parallel zueinander liegenden Flächen. Meßfühler und Auflager sind magnetisch gekoppelt.

Zur Berechnung der in die Meßzelle überführten Reinstoffmassen aus den gemessenen Volumina müssen die Flüssigkeitsdichten bei Temperatur und Druck der Dosierspritzen bekannt sein. Die Temperatur ist durch die vorgegebene Meßtemperatur festgelegt, da beide Dosierzylinder vollständig von der Thermostatflüssigkeit umgeben sind. Der Druck in den Zylindern wird mit Hilfe von Metallbälgen auf das Luftdruckniveau eingestellt. Die Bälge wurden wie folgt konstruiert: Ein Edelstahlansatz und eine Quetschringverschraubung (Cajon Company, SS-2-VCR) verbinden den Zylinder mit dem Innenraum eines Edelstahlbalges. Die obere Öffnung des Balges ist vakuumdicht verschweißt, die untere Öffnung ist mit dem VCR-Stutzen zusammengefügt. Durch den Zylinderinnendruck erfährt der Metallbalg eine axiale Dehnung, die sich in einer mit dem Balg verklebten Glaskapillare als Standhöhe eines Ölspiegels registrieren läßt. Belüftet man die Dosierspritze, so markiert der Ölspiegel einen Zylinderinnendruck, der dem Luftdruck entspricht. Dieser Referenzpunkt wird an der Glaskapillare gekennzeichnet. Nach der Überführung einer Reinstoffkomponente aus der Entgasungszelle in die evakuierte

Dosierspritze ist der Zylinder nicht vollständig mit der Flüssigkeit gefüllt. Mit dem Kolbenvorschub verringert sich das Volumen des aus den beiden Phasen Flüssigkeit und Dampf bestehenden Systems. Druck und Temperatur bleiben dabei konstant, bis der entsprechende Punkt auf der Siedelinie erreicht ist. Bei weiterer Kompression bewegt man sich im Zustandsgebiet der Flüssigkeit entlang der durch die Thermostatterperatur festgelegten Isothermen. Aufgrund der Kompensation des Meßzellendrucks mit dem im Referenzvolumen reduzierten Atmosphärendruck können mit dieser Anlagenkonzeption nur isotherme Dampfdruckkurven unterhalb des Luftdruckniveaus aufgenommen werden. Damit ergibt sich für den Sättigungsdruck der Reinstoffe in den Dosierspritzen nach dem Füllvorgang immer ein Wert unterhalb des Luftdrucks. Stellt man daraufhin den Ölspiegel durch den Kolbenvorschub auf die Atmosphärendruckmarkierung an der Glaskapillare ein, so ist damit das einphasige Flüssigkeitsgebiet in den Dosierspritzen erreicht. Da alle Volumenmessungen auf diesen Referenzpunkt bezogen werden, entsprechen die in den Dosierspritzen gemessenen Volumendifferenzen den in die Meßzelle überführten Flüssigkeitsvolumina. Bei dem gewählten Referenzdruck sind die Flüssigkeitsdichten bekannt, und aus den berechneten Massen läßt sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase in der Meßzelle als Molenbruch ermitteln.

Die Anschlüsse einer Dosierspritze an die Meß- und Entgasungszelle bestehen aus Quetschringverschraubungen (Cajon Company, SS-2-VCR) mit auswechselbaren versilberten Nickeldichtscheiben. Diese Verbindungselemente lassen sich im Gegensatz zu den Swagelok-Klemmringverschraubungen auch nach mehrmaliger Demontage wieder vollständig abdichten. Die Edelstahl-Faltenbalgventile BV1 und BV2 (Nupro Company, SS-2H, siehe Bild 1)

sperrern die Leitungen zwischen den Dosierspritzen und den Entgasungszellen ab. Ein Viton-O-Ring gedichteter Kugelschliff, ein Glas-Metallübergang und ein 1/8"-Edelstahlrohr bilden die Komponenten dieser Leitungen. Sämtliche Schweißnähte an den Dosierspritzen wurden im Ultraschallbad mit gesättigter Zitronensäurelösung gereinigt. Bei der abschließenden Dichtheitskontrolle wurde mit der Stopfbuchsenbrille eine Flächenpressung erzeugt, die die Leckrate auf 10^{-8} mbar·l/s begrenzt. Die Beanspruchung des Packungswerkstoffs durch die Kolbenbewegung erfordert eine regelmäßige Überprüfung dieser dynamischen Abdichtung mit dem Lecksucher, um durch das Nachziehen der Stopfbuchsenbrille eine gleichbleibende Dichtheit zu erreichen.

2.4 Thermostatsystem und Temperaturregelung

Die Meßzelle und die beiden Dosierspritzen werden in einem Durchsicht-Thermostat (Meßgeräte-Werk Lauda, D 40) mit destilliertem Wasser als Badflüssigkeit temperiert. Der Thermostat ist mit einer Druckpumpe zur intensiven Umwälzung der Badflüssigkeit ausgerüstet. Die maximale Leistung des Heizkörpers wurde für den Anschluß des Temperaturreglers auf 700 Watt reduziert. Um die Thermostatisierung in Nähe oder unterhalb der Raumtemperatur zu ermöglichen, wird die Badflüssigkeit des Meßzellen-thermostaten durch ein außenliegendes Umlaufsystem mit einer Kupferrohr-Kühlschlange gepumpt, die sich in dem Bad eines Kältethermostaten (Meßgeräte-Werk Lauda, RC 20) befindet. Während die Kältemaschine die Badflüssigkeit des Meßzellenthermostaten kontinuierlich kühlt, arbeitet der Heizkörper mit einer durch die Temperaturregelung automatisch angepaßten Heizleistung entgegen. Als Differenz zwischen der Arbeitstemperatur des Kältethermostaten und der Meßtemperatur wurden 5 K gewählt.

Ein elektronischer Temperaturregler mit Proportional-Integralcharakteristik (Tronac, PTC-41) hält die Sollwerttemperatur im Meßzellenthmostat auf ± 2 mK über die Meßdauer für eine Hälfte des Konzentrationsbereiches konstant. Die Potentiometer des Reglers für die Sollwerteinstellung und eine Thermistorsonde bilden Bestandteile einer Wheatstone-Meßbrücke, die mit einer Rechteckspannung gespeist wird /41/. Ein Strom-Spannungswandler setzt den bei Ungleichgewicht der Brücke in der Meßdiagonalen fließenden Wechselstrom in eine proportionale Wechselspannung um. Die der momentanen Temperaturabweichung entsprechende Wechselspannung wird zwei Verstärkerstufen zugeführt. Dabei weist die erste Verstärkerstufe eine feste Grundverstärkung pro Kelvin Sollwertabweichung auf, während sich mit der zweiten Stufe die Ansprechempfindlichkeit des Reglers variieren läßt. Dann erfolgt eine phasenabhängige Gleichrichtung, wobei die Polarität der pulsierenden Gleichspannung das Vorzeichen der Differenz zwischen Soll- und Istwert anzeigt und die Amplitude ein Maß für den Betrag der Temperaturdifferenz ist. Ein Tiefpaßfilter beseitigt die Wechselspannungsteile, die als Störfrequenzen sowohl von der Netzspannung als auch von der Brückenspeisespannung eingestreut werden. Aus der Gleichspannung, die von einem mit der Frequenz der Temperaturänderung schwingenden Wechselanteil überlagert ist, erzeugt ein als PI-Glied beschalteter Operationsverstärker eine Regelspannung, welche in einem Komparator mit einer Sägezahnspannung verglichen wird. Überschreitet die Sägezahnspannung die Integratorausgangsspannung, wird über ein Halbleiterrelais das mit dem Regler verbundene Heizelement eingeschaltet.

Die Temperatur im Meßzellenthmostat wird mit einem Pt-100-Widerstandsthermometer aufgenommen, das in

Vierleitertechnik an ein digitales Anzeigegerät (Systemtechnik, S 1224) angeschlossen ist. Aufgrund der Vierleiterschaltung für die Pt-100-Temperaturmessung haben Änderungen der Leitungs- und der Übergangswiderstände keinen Einfluß auf das Meßergebnis. Durch das Thermometer fließt ein konstanter, eingepprägter Strom von 2.5 mA /42/. Der hochohmig abgegriffene Spannungsabfall am Meßwiderstand ist dann ein Maß für dessen Temperatur. Die Auflösung des Temperaturanzeigers beträgt 1 mK. Sowohl die Thermistorsonde des Reglers als auch der Pt-100-Fühler sind in unmittelbarer Nähe der Meßzelle befestigt.

2.5 Druckregelung und Druckbestimmung

Folgende Systemkomponenten sind für die automatische Druckregelung erforderlich:

- Kapazitiver Differenzdruckaufnehmer mit Vorverstärker (MKS Instruments, Baratron 315 BH, 13.33 kPa Druckbereichsendwert)
- Elektronikeinheit als Signalgeber (MKS Instruments, Baratron 170M-6B)
- Automatische Druckregeleinheit (MKS Instruments, Baratron 170M-44A)
- Regelventil mit Elektromotorantrieb (MKS Instruments, Baratron 170M-45, auf Bild 1 als RV4 bezeichnet).

Der Differenzdrucksensor besteht aus einem vollkommen verschweißten Metallgehäuse, in dem ein glatt gespanntes Metall-Diaphragma Meß- und Referenzkammer voneinander trennt /43/. Zwei Nickel-bedampfte Keramik-elektroden sind auf der Referenzseite fixiert angeordnet.

Zusammen mit dem durch Druckkräfte auslenkbaren Diaphragma bilden die beiden Elektroden zwei veränderliche, vom Differenzdruck abhängige Kapazitäten. Das Dielektrikum besteht in diesem Anwendungsfall aus Luft. Auf der elektrodenfreien Meßseite kommen die Dämpfe der organischen Substanzen nur mit korrosionsbeständigen Materialien, einem legierten Edelstahl und einer Nickellegierung, in Berührung. Nicht nur aus werkstofflichen, sondern auch aus meßtechnischen Gründen ist die einseitige Anordnung der beiden Elektroden für die Dampfdruckmessung notwendig. Die Kapazitätsänderung darf nur durch eine rein geometrische Veränderung über die Diaphragmaauslenkung verursacht werden. Eine Überlagerung durch Änderung der Dielektrizitätskonstanten der einen Sensorseite relativ zur anderen muß ausgeschlossen werden. Da sich an jedem Meßpunkt eine andere Dampfzusammensetzung und damit auch eine andere Dielektrizitätskonstante auf der Meßseite einstellt, ließe sich bei einer Anordnung des Diaphragmas zwischen den Elektroden der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf die Kapazitätsänderung nicht eliminieren. Die hier eingesetzte Sensorkonstruktion mit einseitiger Elektrodenanordnung ist dagegen unabhängig von dielektrischen Effekten auf der elektrodenfreien Meßseite. Ändert sich in einer Meßreihe die Dielektrizitätskonstante auf der Referenzseite, z.B. durch Veränderung der Luftfeuchtigkeit, so werden beide Kapazitäten gleichartig beeinflußt. Der Effekt kompensiert sich, da das kapazitive Sensorelement Teil einer Reaktanzbrücke ist, die aus kapazitiven und induktiven Brückenzeigen besteht. Die Induktivitäten werden von zwei Sekundärwicklungen eines Transformators gebildet, dessen Primärseite von einem Sinus-Oszillator gespeist wird. Eine druckbedingte Lageveränderung des Diaphragmas verursacht eine Kapazitätsänderung zwischen dem

Diaphragma und jeder der beiden Elektroden. Diese Kapazitätsänderung erzeugt in der Meßdiagonalen der Reaktanzbrücke ein Wechselspannungssignal mit einer der Diaphragmaauslenkung proportionalen Amplitude. Die Verwendung von Reaktanzen als Brückenelemente ermöglicht eine rauscharme Umwandlung des Druckes in ein elektrisches Signal. Dadurch können auch sehr geringe Druckdifferenzen von $1 \cdot 10^{-6}$ des Sensorendwertes hoch verstärkt und für die Druckregelung benutzt werden. Das der Druckänderung entsprechende Wechselspannungssignal gelangt über einen hochohmigen Verstärker, der die Fehlerspannung an der Meßdiagonalen nicht belastet, an die Endstufe der Sensorelektronik. An diesen Treiberverstärker kann über Halbleiterschalter entweder das Meßsignal oder ein Referenzsignal zur Skalenendwertjustierung gelegt werden. Neben der Verstärkung des Meßsignals bewirkt die Sensorelektronik eine Verminderung der Nicht-Linearität des Druckaufnehmers bis auf 0.01 % des Meßwertes.

Das Wechselspannungssignal wird über eine abgeschirmte Zuleitung der Elektronikeinheit 170M-6B zugeführt, die ein Signalgeber mit stabilen ± 10 V Gleichspannungsausgang linear zum Druck ist. Der Ausgang der ersten Verstärkerstufe der Elektronikeinheit liegt an einem induktiven Spannungsteiler, mit dem die Meßbereichswahl vorgenommen wird. Es stehen drei Meßbereiche zur Verfügung mit den Faktoren 1, 0.1 und 0.01 vom Endwert des Druckaufnehmers. Die Abgriffe des Spannungsteilers werden über Halbleiterschalter an einen Operationsverstärker mit konstantem Verstärkerfaktor gelegt. Dieser Operationsverstärker treibt einen phasenabhängigen Gleichrichter, der das Wechselspannungssignal in eine pulsierende Gleichspannung wandelt. Dabei ist die Polartät der Gleichspannung abhängig von der Richtung der Diaphragmaauslenkung. Ein als Integrator beschalteter

Operationsverstärker filtert und verstärkt das gleichgerichtete Meßsignal, so daß am Ausgang der Elektronikeinheit eine rauscharme Gleichspannung liegt. Über den variablen Verstärkungsfaktor des Integratorfilters und das Referenzsignal aus der Sensorelektronik wird der Skalenendwert von 10 V an der Frontplatte der Elektronikeinheit justiert. Für die 0 V-Justierung wird der Eingang der Elektronikeinheit in der entsprechenden Schalterstellung kurzgeschlossen. Damit läßt sich unabhängig vom Drucksensor der Gleichspannungsausgang auf 0 V abgleichen. In jedem Meßbereich stehen somit am Ausgang 0 bis 10 V linear zum Druck zur Verfügung. Die Auflösung im Differenzdruck beträgt bei Wahl des mittleren Meßbereiches in Verbindung mit einem Digitalvoltmeter (Keithley Instruments, Model 191) als Anzeigegerät 0.13 Pa. Eine minimal wählbare Ansprechzeit von 1 ms ermöglicht eine schnelle Kompensation von Druckdifferenzen. Neben den bereits aufgeführten Funktionen wird auch der Nullpunkt des Druckaufnehmers an der Frontplatte der Elektronikeinheit eingestellt. Bei Druckgleichheit auf der Meß- und Referenzseite des Sensors tritt nach dem Abgleich kein Fehlerspannungssignal in der Meßdiagonalen der Reaktanzbrücke auf. Das dem Differenzdruck proportionale Gleichspannungssignal gelangt an den Eingang der Regeleinheit 170M-44A, die in Verbindung mit dem Servoventil 170M-45 Abweichungen von der Druckgleichheit kompensiert. Über den variablen Verstärkungsfaktor des Set-Point-Verstärkers, der Bestandteil der Verstärkerkette am Eingang des Druckreglers ist, wird die Ansprechempfindlichkeit des Regelsystems vorgegeben. Ein als Summierer beschalteter Operationsverstärker addiert eine konstante Referenzspannung zu der Meßsignalspannung. Dieser Spannungsversatz gegenüber dem Meßsignal ermöglicht die notwendige Mittelstellung des Regelventils bei verschwinden-

dem Differenzdruck. Um einen stabilen Regelprozeß zu gewährleisten, muß die mechanische Trägheit des Stellgliedes und der Regelstrecke berücksichtigt werden. Das Stellsignal wird mit Hilfe einer anpaßbaren Phasenverschiebung verzögert auf das Regelventil gegeben, womit sich ein Überspringen verhindern läßt. Ein Komparator vergleicht die phasenverschobene Fehlerspannung mit einem internen Referenzsignal und bestimmt darüber die Richtung der Ventilkegelbewegung. Das Ausgangssignal des Komparators steuert einen Taktgenerator, der über eine definierte Zeit einen Leistungsverstärker treibt. Am Ausgang des Reglers steht damit die zur Antriebssteuerung des Servoventilmotors notwendige Leistung zur Verfügung.

Der Differenzdruckaufnehmer und seine Meßzellenzuleitung außerhalb des Thermostaten sind von einer Integralheizung umgeben, die die Temperatur $5\text{ K} \pm 0.1\text{ K}$ über der Meßzellentemperatur regelt /44/. Aufgrund der konstanten Sensortemperatur wird die Stabilität des Nullpunktes und des Endwertes nicht mehr von Änderungen der Umgebungstemperatur beeinflusst. Die Höhe der Temperatur verhindert eine Kondensation des Dampfes im Druckaufnehmer und seiner Meßzellenzuleitung. Das Sensorgehäuse ist von einer Kupferhülse umschlossen, in die Nuten zur Aufnahme einer 50 Watt-Heizbandage gefräst sind. Ein zweiter Heizleiter mit einem geringen Biegeradius ist direkt um die Meßzellenzuleitung gewickelt. Die Sensorheizung wird von einem Aluminiumgehäuse und die Leitungsheizbandage von einem Wärmeisolationsschlauch umgeben. Als Meßfühler dienen Pt-100-Widerstandsthermometer, die mit dem zweiten Meßkanal des digitalen Temperaturanzeigergeräts verbunden werden. Die Pt-100-Regelfühler sind Bestandteile von Wheatstone-Brückenschaltungen in den Reglern (Knauer, Universal-Regler).

Für die Bestimmung des Luftdruckes im Referenzvolumen stand ein Ebulliometer /45/ zur Verfügung /46/. In dem Ebulliometerkolben (siehe Bild 5) wird tri-distilliertes Wasser unter dem Luftdruck im Referenzvolumen über eine Heizplatte zum Sieden erhitzt. Der aufsteigende Dampf kondensiert im oberen Bereich des Kolbens und erhöht dabei auch die Temperatur der Thermometertasche auf seine Kondensationstemperatur. Aus der bekannten Wasserdampfdruckkurve und der gemessenen Gleichgewichtstemperatur läßt sich der entsprechende Druck berechnen. Damit wird die Druckbestimmung auf eine Temperaturmessung zurückgeführt, die mit einem bereits vorhandenen, geeichten Pt-25-Widerstandsthermometer (Rosemount, 162 CE) zur Darstellung der gültigen Temperaturskala IPTS-68 /47/ und einer sechsstelligen, induktiven Wechselstromwiderstandsmeßbrücke (Automatic Systems Laboratories, A(H)6) mit einer Auflösung von 1 mK durchgeführt werden kann. Die Phasengleichgewichtstemperatur dieses Reinstoffsystems wird nicht als Siedetemperatur der Flüssigkeit, sondern als Kondensationstemperatur des Dampfes gemessen, da bei einem direkten Eintauchen des Thermometers in die siedende Flüssigkeit die Tauchtiefe aufgrund des hydrostatischen Flüssigkeitsdruckes und die für den dynamischen Siedeprozess notwendige Überhitzung einen Einfluß auf die gemessene Temperatur ausüben.

Der Ebulliometerkolben besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß ($\varnothing$ 70 mm), das sich zu einem Rohr mit der axial angeordneten Thermometertasche zur Aufnahme des Platinmeßfühlers verjüngt. Ein mit Wasser aus dem Kältethermostaten gekühlter Glasstutzen wirkt als Kondensor und verbindet den Siedekolben über eine

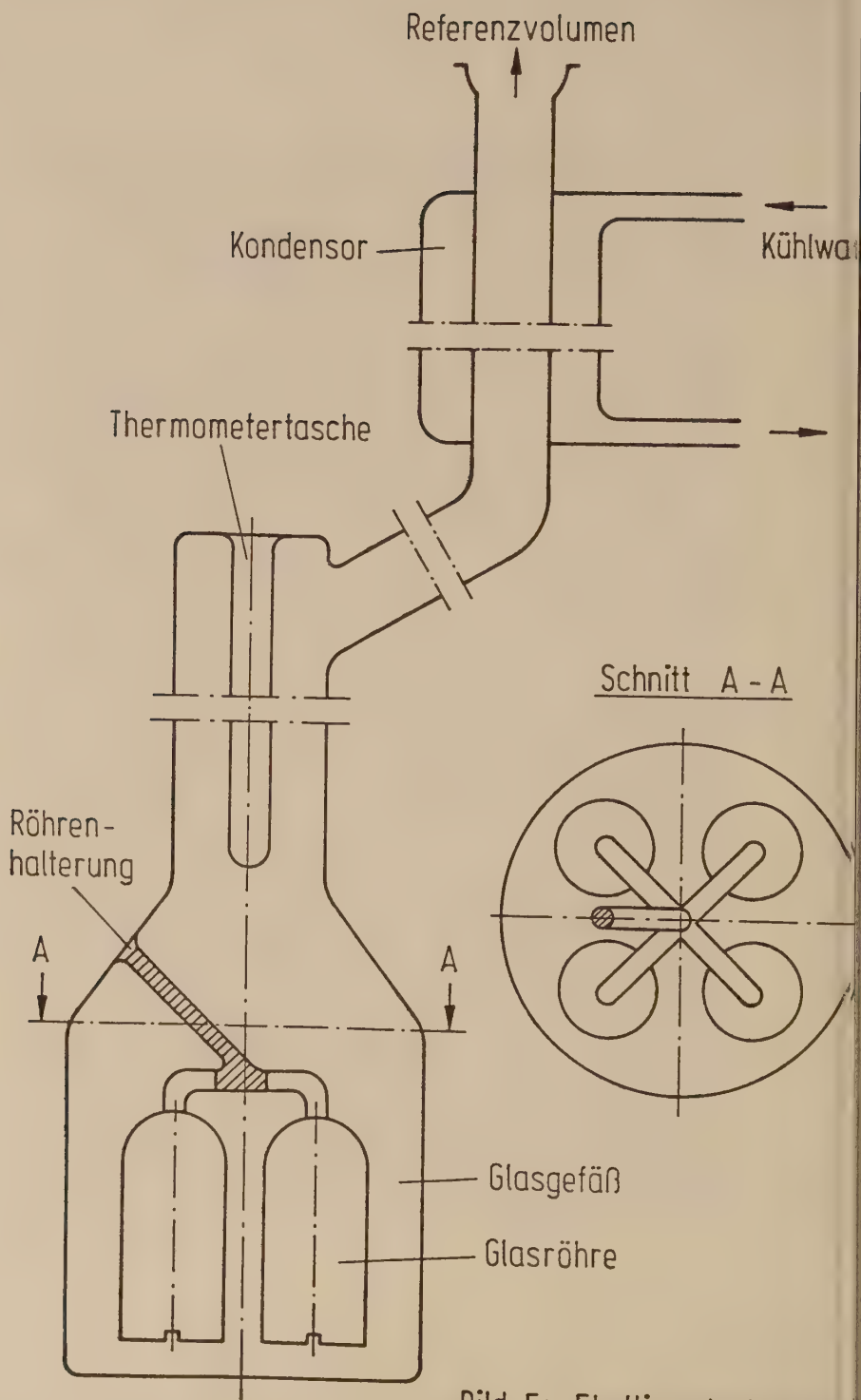


Bild 5: Ebulliometerkolben

Kühlfalle und das Ebulliometerventil EV (siehe Bild 1) mit dem druckgeregelten Referenzvolumen. Als Verbindungselemente dienen O-Ring gedichtete Kugelschliffe. Das aus dem Kondensor in den Ebulliometerkolben zurückfließende Kondensat ist unter die Gleichgewichtstemperatur abgekühlt. Damit sich zwischen dem aufsteigenden Dampf und der hinabfließenden Flüssigkeit das thermische Gleichgewicht einstellen kann, bevor die Flüssigkeit den Bereich der Temperaturmeßstelle erreicht, beträgt die Rohrlänge zwischen dem Kondensor und der Thermometertaschenspitze 500 mm.

In dem Glasgefäß sind vier an der Unterseite offene Glasröhren angeordnet, deren Ränder jeweils vier Einschnitte von 2 - 3 mm Tiefe aufweisen. Die Röhren tauchen etwas in die Flüssigkeit ein und fangen bei Erwärmung zuerst die im Wasser gelösten Gase und nach der Entgasung den sich bildenden Wasserdampf auf. Der sich durch die Wärmezufuhr ausdehnende, in den Röhren eingeschlossene Dampf kann nur durch die Flüssigkeit entweichen. Unterhalb der Röhrenquerschnitte wird so lange Flüssigkeit verdrängt, bis Dampfblasen durch die Einschnitte in den Rändern austreten können. Damit existiert zu jeder Zeit auch unterhalb der freien Flüssigkeitsoberfläche eine Dampf-Flüssigkeitsschicht. Damit ist ein gleichmäßiges Sieden des Wassers bis hinab zu einem Druck von ungefähr 3 kPa möglich. Die in den Ebulliometerkolben einzufüllende Wassermenge ist so zu bemessen, daß die Glasröhren nicht zu weit in die Flüssigkeit eintauchen. Der hydrostatische Flüssigkeitsdruck muß im Vergleich zum Arbeitsdruck klein sein. Aufgrund der besonderen Konstruktion des Glasgefäßes, die einen gleichmäßigen Siedevorgang ermöglicht, dürfen Druckänderungen im Ebulliometerkolben zur Angleichung an den Meßzellendruck nur schrittweise in möglichst kleinen Teilbeträgen erfolgen. Ein momentaner

Unterdruck in den Glasröhren bei diskontinuierlichen Druckvariationen im Siedekolben läßt die Flüssigkeit in den Röhren aufsteigen, und der Siedevorgang wird unterbrochen. Das Ebulliometer muß dann vom Referenzvolumen getrennt und mit einem bestimmten Neigungswinkel aus der Vertikalen gekippt werden, um das Wasser aus den Glasröhren zu entfernen.

In dem Ebulliometergehäuse wird die Heizung durch vier PTFE-Bolzen ($\lambda = 0.23 \text{ W/Km}$) von der Bodenplatte getrennt. Ein PTFE-Ring zentriert den Innenmantel. Die geringe Wärmeleitfähigkeit des Teflons verhindert weitgehend eine Aufheizung des Kupfermantels. Diese Isolation ist notwendig, um einen Wärmeübergang von dem Innenmantel auf den Platinmeßfühler zu verhindern. Zusätzlich ist der Innenmantel mit einer Kupferrohrwicklung verlötet, durch die ein Umwälzthermostat (Haake, NB22) temperiertes Wasser pumpt. Diese Thermostatisierung hält die Kupfermanteltemperatur 2 bis 3 K unter der Temperatur des Ebulliometerkolbens. Die Temperaturdifferenz wird mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement in Höhe der Pt-25-Fühlerspitze gemessen. Oberhalb des Sicht- und Beleuchtungsschachtes unterteilt eine Dämmschicht aus Glaswolle den Luftraum zwischen dem Ebulliometerkolben und dem Innenmantel in kleine Gaszellen und unterbindet dadurch Konvektionsströmungen der von der Heizplatte erwärmten Luft, bevor sie den Bereich der Temperaturmeßstelle erreichen.

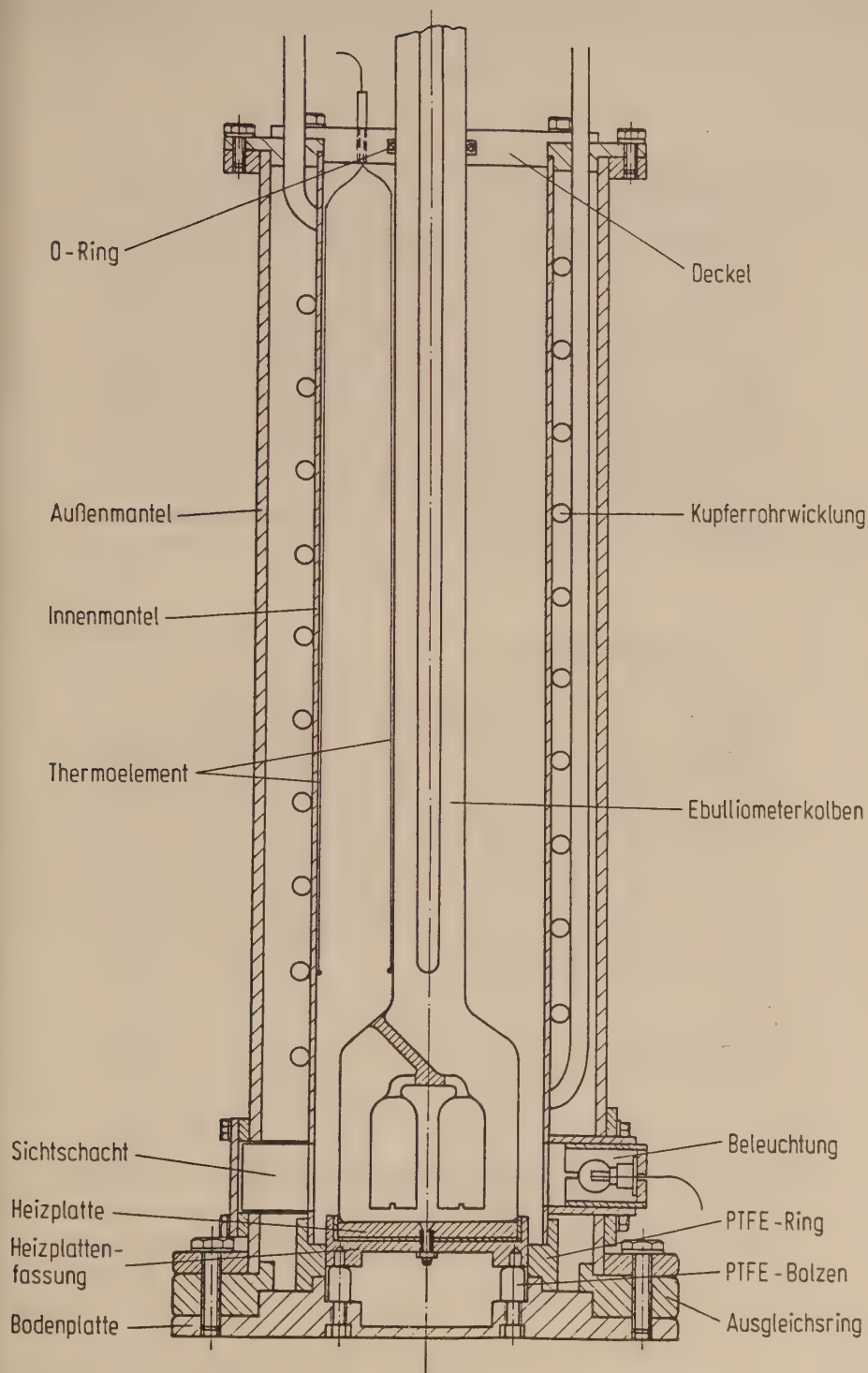


Bild 6: Ebulliometergehäuse

3. Fehlerabschätzung

Als Meßgrößen, die in die Auswertung eingehen, ergeben sich bei dieser Apparaturkonzeption die Temperatur in der Thermometertasche des Ebulliometers, die Temperatur im Meßzellenthermostat und die Kolbenvorschublängen in den Dosierzylindern. Aus der Kondensationstemperatur des Wasserdampfes im Ebulliometer wird der Druck im Referenzvolumen und damit der Meßzellendruck berechnet. Die Kolbenvorschublängen ermöglichen zusammen mit den Reinstoffdichten und den molaren Massen der Systemkomponenten die Bestimmung der Flüssigkeitszusammensetzung als Molenbruch.

3.1 Temperaturmessung

Das Pt-25-Widerstandsthermometer wurde im National Physical Laboratory (NPL) auf die Internationale Praktische Temperaturskala von 1968 geeicht. Die Wechselstromwiderstandsmeßbrücke vergleicht den Widerstand des Thermometers R_T mit dem eines thermostatisierten $25\ \Omega$ -Normalwiderstandes R_N (Automatic Systems Laboratories, Wilkins Resistor 5684), der ebenfalls vom NPL geprüft wurde. Aus dem von der Meßbrücke angezeigten sechsstelligen Widerstandsverhältnis

$$N = \frac{R_T}{R_T + R_N} \quad (3-1)$$

läßt sich die Temperatur gemäß der IPTS-68 /47/ berechnen. Die gesamte Meßkette wurde in regelmäßigen Abständen am Tripelpunkt des Wassers kalibriert. Hierzu wurde

eine von der Physikalisch Technischen Bundesanstalt geprüfte Tripelpunktzelle benutzt und der Widerstand des Thermometers bei 0 °C durch Interpolation des Widerstandes bei der Tripelpunkttemperatur auf 0 °C ermittelt.

Die Gesamtunsicherheit in der Temperaturmessung mit dieser Meßkette setzt sich dann im wesentlichen zusammen aus der Unsicherheit der Eichung des Pt-25-Widerstandsthermometers und der Meßunsicherheit des Widerstandskomparators und besteht aus systematischen und zufälligen Anteilen, die wiederum von Temperatur und Zeit abhängig sein können. Aus der vollständigen Fehleranalyse ergibt sich in dem benötigten Temperaturbereich die Gesamtunsicherheit zu $|\Delta T| \leq 5 \text{ mK}$.

Vor jeder Messung des Dampfdruckes über eine Hälfte des Konzentrationsbereiches wurde der Pt-100-Fühler des Meßzellenthmostaten zusammen mit dem digitalen Anzeigegerät für die Meßtemperatur gegen das Normal-Widerstandsthermometer kalibriert. Für den Kalibriervorgang wurde die Meßtemperatur von 20 °C bzw. 40 °C mit dem Pt-25-Fühler im Meßzellenthmostat eingestellt, der Pt-100-Fühler in unmittelbarer Nähe des Normal-Widerstandsthermometers befestigt und die digitale Temperaturanzeige mit dem entsprechenden Potentiometer abgeglichen. Die Temperaturgradienten innerhalb des Meßzellenthmostaten bezüglich der Temperaturmeßstelle sowie die Temperaturdifferenz zwischen der Flüssigkeit in der Meßzelle und dem äußeren Temperaturmeßpunkt lagen innerhalb der zeitlichen Schwankungen von $\pm 0.002 \text{ K}$ um den Temperatursollwert.

Der Temperaturgradient zwischen dem Inneren der Meßzelle und der Badflüssigkeit wurde mit zwei Pt-100-Fühlern

gemessen. Dazu wurde vor der Endmontage der Meßzelle sowohl die Temperatur im Meßzelleninneren als auch in der Thermostatflüssigkeit gemessen.

Aufgrund der Kalibrierunsicherheit beim Abgleich gegen das Temperaturnormal, der Meßunsicherheit des digitalen Anzeigeinstruments und der zeitlichen und örtlichen Temperaturschwankungen im Thermostat ergibt sich die Gesamtunsicherheit in der Temperaturmessung mit dem Pt-100-Fühler bei der Temperatur von 20 °C bzw. 40 °C zu $|\Delta T| \leq 10 \text{ mK}$ gegenüber der IPTS-68.

3.2 Druckbestimmung

Die zu den im Ebulliometer gemessenen Kondensations-temperaturen des Wasserdampfes gehörigen Drucke wurden mit einer von Ambrose und Lawrenson für Wasser angegebenen Dampfdruckgleichung /48,49/ berechnet. Diese Gleichung stellt $T \cdot \log P$ im Bereich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt als eine Reihenentwicklung nach Chebyshev-Polynomen in T dar und berücksichtigt in den angepaßten Koeffizienten die gültige Temperaturskala IPTS-68. Im benötigten Temperaturbereich von 30 bis 80 °C liegen der Dampfdruckgleichung die experimentellen Daten von Stimson /50/ zugrunde, die von der Gleichung innerhalb der Meßunsicherheit von $\pm 0.002 \%$ wiedergegeben werden.

Bei der Bestimmung des Dampfdruckes in der Meßzelle aus dem berechneten Druck im Ebulliometer wurde die hydrostatische Höhenkorrektur berücksichtigt.

Die Unsicherheit in der Temperaturmessung mit dem Normal-Widerstandsthermometer von $|\Delta T| \leq 5 \text{ mK}$ bewirkt eine

Unsicherheit in der Druckbestimmung gegenüber den durch die Dampfdruckgleichung dargestellten experimentellen Daten von Stimson. Aus der Steigung der Dampfdruckkurve ergibt sich die maximale Unsicherheit zu $\pm 0.03 \%$ im Temperaturbereich von 30 bis 80 °C.

Für die Nullpunkteinstellung des Differenzdruckaufnehmers wurde ein linearer Druckverlauf zwischen den Rein-
stoffdampfdrucken angenommen, aus dem sich der Dampfdruck näherungsweise bei den Molenbrüchen 0.25 und 0.75 vorausberechnen läßt. Bei Beaufschlagung der Meß- und Referenzseite mit einem entsprechenden Luftdruck wurde der Nullpunkt des Druckaufnehmers für die jeweilige Konzentrationshälfte bei den Molenbrüchen 0.25 bzw. 0.75 abgeglichen. Der Sensorabgleich erfolgt somit nicht für jeden aktuellen Meßdruck, sondern für einen näherungsweise berechneten Druck in der Mitte einer Konzentrationshälfte. Aus der festgestellten Abweichung der Nullpunktanzeige in Abhängigkeit vom anliegenden statischen Druck ergibt sich die maximale Unsicherheit in der Druckbestimmung zu $\pm 0.005 \%$.

Zur Stabilisierung des Nullpunktes ist der Druckaufnehmer von einer Heizung umgeben, die seine Temperatur auf ± 0.1 K konstant hält. Der Einfluß des Temperaturzyklus der Heizung auf den Sensornullpunkt kann vernachlässigt werden.

Aufgrund der vorliegenden Konstruktion des Ebulliometergehäuses kann eine Beeinflussung des Normal-Widerstandsthermometers durch die Heizplatte ausgeschlossen werden (siehe Bild 6). Eine Variation der Temperaturdifferenz zwischen dem Kupferinnenmantel und der Meßfühlerspitze in der Thermometertasche von 1 bis 5 K ergab keine Veränderung der angezeigten Kondensationstemperatur.

Bei der ebulliometrischen Methode konnte ein Einfluß des Gases (Luft), mit dem der Druck im System eingestellt wird, im Bereich bis 650 kPa nicht festgestellt werden /51/.

Damit ergibt sich die Gesamtunsicherheit in der Druckbestimmung mit dem Ebulliometer zu $|\Delta P/P| \leq 0.04 \%$.

3.3 Konzentrationsbestimmung in der flüssigen Phase

Die Zusammensetzung der flüssigen Mischphase wird über die Stoffmengen als Molenbruch $x_{1,2} = n_{1,2}/(n_1+n_2)$ aus den Dichten ρ und Molmassen der Reinstoffe und aus der Kolbenvorschublänge l (Volumenverdrängung) in den Dosierzylindern über $n_{1,2} = \rho_{1,2} V_{1,2} / M_{1,2}$ berechnet. Aufgrund der identischen Kolbenquerschnittsflächen in den beiden Dosiervorrichtungen läßt sich die Bestimmung der in die Meßzelle eingefüllten Flüssigkeitsvolumina auf Längenmessungen zurückführen. Damit ergibt sich die mittlere Unsicherheit in der Molenbruchbestimmung zu

$$\Delta x = x_1 \cdot x_2 \cdot \left[\left(\frac{\Delta n}{n} \right)_1^2 + \left(\frac{\Delta n}{n} \right)_2^2 \right]^{1/2} \quad (3-2)$$

mit

$$\left(\frac{\Delta n}{n} \right)_{1,2} = \left[\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)_{1,2}^2 + \left(\frac{\Delta M}{M} \right)_{1,2}^2 + \left(\frac{\Delta l}{l} \right)_{1,2}^2 \right]^{1/2} \quad (3-3)$$

Die tiefgestellten Indizes beziehen sich auf die beiden Reinstoffe der binären Mischung.

Die Unsicherheit in der Dichte beträgt $|\Delta \rho/\rho| \leq 0.006 \%$ und setzt sich zusammen aus der Unsicherheit in der Dichte-

messung mit der Biegeschwingermethode /31/ und der Unsicherheit in der Temperaturmessung im Meßzellenthermostaat, der auch zur Temperaturregelung der Dosierspritzen dient. Für die hier verwendeten Substanzen ergibt sich die Unsicherheit in der Molmasse zu $|\Delta M/M| \leq 0.01\%$ /52/. Die Unsicherheit in der Längenmessung liegt in jeder Konzentrationshälfte im Bereich von $|\Delta l/l| \leq 0.01\%$ bis $\leq 0.5\%$.

Bild 7 zeigt die maximale Unsicherheit im Molenbruch als Funktion der Zusammensetzung für die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Flüssigkeitsmischungen.

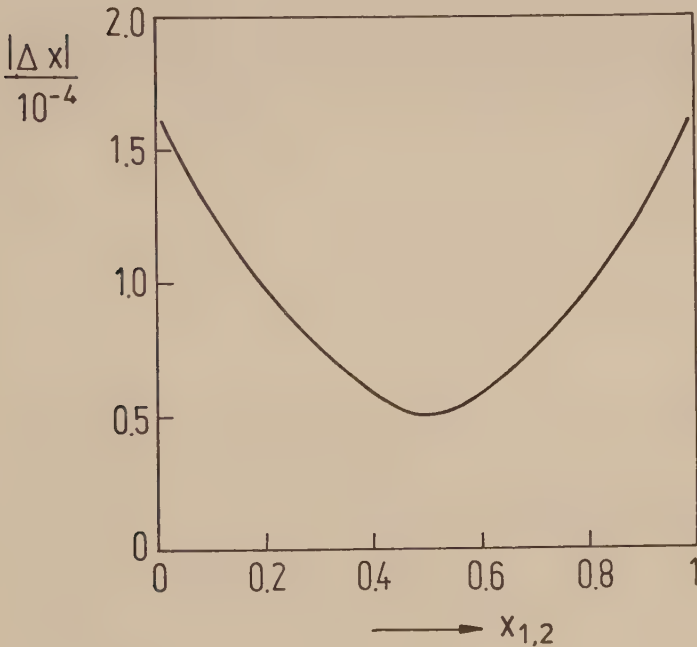


Bild 7: Die Unsicherheit im Molenbruch als Funktion der Zusammensetzung

In den Konzentrationsrandbereichen treten zwei entgegengesetzte Effekte auf. Der Quadratwurzelterm in Gleichung (3.2) wird bestimmt durch die Unsicherheit in der Kolbenvorschublänge für die zweite Komponente, die, beginnend mit kleinen Vorschublängen, sukzessive dem bereits in die Meßzelle eingefüllten ersten Reinstoff zugegeben wird. Gleichzeitig nimmt das Produkt $x_1 \cdot x_2$ in den Randbereichen kleine Werte an, so daß der Anstieg von Δx gedämpft wird. Im mittleren Konzentrationsbereich sind $(\Delta l/l)_1$ und $(\Delta l/l)_2$ von gleicher Größenordnung, und Δx durchläuft ein Minimum. Bei der Angabe der Fehlergrenze für den Molenbruch ist die Veränderung der Flüssigkeitszusammensetzung in der Meßzelle aufgrund des Stoffübergangs in den Dampfraum noch nicht berücksichtigt. Die Berechnung der Dampfraumkorrektur wird in Abschnitt 4.3 beschrieben.

4. Berechnung der Dampfphasenzusammensetzung für binäre Systeme

Die mit der statischen Dampfdruckapparatur experimentell bestimmten Größen sind der Gesamtdruck, die Temperatur und der Flüssigkeitsmolenbruch. Für die Berechnung der Dampfphasenzusammensetzung auf der Grundlage dieser Daten stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die sich in dem Anwendungskonzept der thermodynamischen Grundbeziehungen für das Phasengleichgewicht unterscheiden.

Das thermische Gleichgewicht ist durch gleiche Temperatur T und das mechanische durch gleichen Druck P in den koexistierenden Phasen gegeben. Der Gleichgewichtszustand bezüglich des Stoffübergangs zwischen den Phasen ist durch die Gleichheit der Fugazität f_i^1 jeder Komponente i im gesamten System charakterisiert, d.h., für ein binäres Dampf-Flüssigkeitsphasengleichgewicht gilt

$$f_i^V = f_i^1 \quad i = 1, 2 \quad (4-1)$$

Dabei bezeichnet f_i^V die Fugazität der Komponente i in der Dampfphase und f_i^1 die Fugazität in der flüssigen Phase. Über die Fugazitätskoeffizienten ϕ_i lassen sich die Fugazitäten durch experimentell zugängliche Größen ausdrücken. Mit dem Molenbruch y_i der Komponente i in der Dampfphase und dem Molenbruch x_i in der flüssigen Phase gelten folgende Beziehungen für die Fugazitäten

1) Definition der Fugazität:

$$d\mu_i = RT \, d \ln f_i \quad T = \text{const.}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \phi_i = 1$$

$$f_i^V = \varphi_i^V y_i P \quad (4-2)$$

$$i = 1, 2$$

$$f_i^L = \varphi_i^L x_i P \quad , \quad (4-3)$$

wobei der Fugazitätskoeffizient über das partielle molare Volumen V_i gegeben ist durch

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (4-4)$$

Damit geht Gl. (4-1) über in

$$y_i \varphi_i^V = x_i \varphi_i^L \quad i = 1, 2 \quad (4-5)$$

Da die Fugazitätskoeffizienten Funktionen von Temperatur, Druck und der jeweiligen Phasenzusammensetzung sind, werden die vier Variablen T , P , x_1 und y_1 durch zwei Gleichungen der Form (4-5) verknüpft. Gibt man z.B. Werte für T und x_1 vor, so lassen sich die beiden unbekannten Größen P und y_1 durch Lösung des Gleichungssystems (4-5) berechnen. Der funktionale Zusammenhang von φ_i mit T , P und x_i bzw. y_i kann durch eine thermische Zustandsgleichung ausgedrückt werden, die sowohl für die flüssige als auch für die dampf-

förmige Mischphase gilt. Die Parameter der Zustandsgleichung werden an die experimentellen Daten angepasst.

Deiters und Schneider /53/ haben unter Verwendung der Zustandsgleichung von Redlich und Kwong /54/ die entsprechenden Beziehungen für binäre Mischsysteme abgeleitet und einen Algorithmus entwickelt, mit dem Computerberechnungen von Hochdruckphasengleichgewichten durchgeführt wurden. Aufgrund der konsistenten Beschreibung der koexistierenden Phasen mit einer einzigen Zustandsgleichung ist es möglich, die kritischen Erscheinungen zu berechnen.

Führt man für die flüssige Mischphase das Konzept der Aktivitätskoeffizienten γ_i^1 ein, so ergeben sich weitere Berechnungsmethoden, die im Niederdruckbereich benutzt werden. Für die Fugazität der Komponente i in der Flüssigkeit gilt dann

$$f_i^1 = \gamma_i^1 x_i f_i^{01} \quad i = 1, 2, \quad (4-6)$$

wobei f_i^{01} die Fugazität der Komponente i in einem definierten Standardzustand ist, der als Zustand der reinen Flüssigkeit i bei Temperatur und Druck der Mischung gewählt werden kann. Für die Dampfphase verwendet man in der Regel weiterhin die Fugazitätskoeffizienten, so daß jetzt aus Gl. (4-1) folgt

$$y_i \varphi_i^P = x_i \gamma_i^1 f_i^{01} \quad i = 1, 2 \quad (4-7)$$

Im Konzept der Aktivitätskoeffizienten lassen sich grundsätzlich zwei Berechnungsmethoden für Dampf-Flüssigkeitsphasengleichgewichte unterscheiden. Das als indirekt bezeichnete Verfahren setzt einen analytischen Ansatz für die molare Exzeß-Gibbs-Energie G_m^E als Funktion der Flüssigkeitszusammensetzung voraus, aus dem sich mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten ableiten lassen. Die Parameter des Ansatzes werden mit einem Regressionsverfahren aus den experimentellen Dampfdruckdaten bestimmt. Die direkte Methode beruht auf der Integration einer der speziellen Gleichungsformen, in denen die Gibbs-Duhem-Beziehung geschrieben werden kann.

4.1 Indirekte Anwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung

Diese Methode, die von Barker /55/ entwickelt wurde, ermöglicht die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten und damit auch der Dampfphasenzusammensetzung aus einem isothermen P - x_1 -Datensatz.

Man gibt einen analytischen Ansatz für die molare Exzeß-Gibbs-Energie als Funktion der Flüssigkeitszusammensetzung vor, z.B. in Form eines Reihenansatzes nach Redlich und Kister /56/

$$G_m^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E \quad (4-8)$$

$$= RTx_1x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots]$$

Die partiellen molaren Größen μ_1^E und μ_2^E sind mit den Aktivitätskoeffizienten verknüpft und stehen über die isotherm, isobare Gibbs-Duhem-Gleichung mit der molaren Exzeß-Gibbs-Energie in Beziehung

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1^1 = G_m^E - x_2 (\partial G_m^E / \partial x_2)_{T,P} \quad (4-9)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2^1 = G_m^E - x_1 (\partial G_m^E / \partial x_1)_{T,P} \quad (4-10)$$

Die Gibbs-Duhem-Gleichung in der Form (4-9) bzw. (4-10) wird für die Berechnung der Dampfphasenzusammensetzung nur indirekt benutzt, indem sie dazu dient, aus dem Ansatz (4-8) Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten γ_1^1 und γ_2^1 zu erhalten, die in die Beziehung für den Gesamtdruck P eingesetzt werden. Mit Gl. (4-7) folgt durch Addition der Partialdrücke $y_i P$ der Komponenten 1 und 2 für den Gesamtdruck

$$P = \frac{x_1 f_1^{ol}}{\phi_1^v} \gamma_1^1 + \frac{x_2 f_2^{ol}}{\phi_2^v} \gamma_2^1 \quad (4-11)$$

Gl. (4-11) stellt über die Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten einen nichtlinearen Zusammenhang her zwischen dem Gesamtdruck und den Parametern A, B, C, ... in Gl. (4-8). Diese Parameter lassen sich mit einem Regressionsverfahren durch Minimierung in der Abweichung zwii-

schen den berechneten und experimentellen Gesamtdrücken bestimmen. Dabei können verschiedene Arten von Ausdrücken für die Abweichung gewählt werden (quadratisch, absolut, normiert, gewichtet).

Mit der Berechnung der Parameter A,B,C,... sind die Aktivitätskoeffizienten bestimmt und damit durch Umformung der Gl. (4-7) auch die Molenbrüche in der Dampfphase

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i^{f,ol}}{\phi_i^V} \quad i = 1,2 \quad (4-12)$$

Da die Fugazitätskoeffizienten von der Dampfzusammensetzung abhängig sind, ist das Verfahren iterativ. Ausgehend von einer idealen Dampfphase, d.h. $\phi_1 = \phi_2 = 1$, ergibt jeder Iterationsschritt einen Satz von y_i -Werten, die wiederum eine verbesserte Berechnung der Fugazitätskoeffizienten und damit auch der Parameter ermöglichen. Da die analytische Form für die molare Exzeß-Gibbs-Energie zu Beginn dieser Berechnungsmethode festgelegt ist, kann es notwendig sein, das gesamte Iterationsverfahren mit einer erhöhten Zahl von Redlich-Kister-Koeffizienten zu wiederholen, wenn sich mit dem ursprünglichen Parametersatz systematische Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Gesamtdrücken nicht eliminieren lassen. Die Berücksichtigung weiterer Terme des Redlich-Kister-Ansatzes muß die Anpassung an die experimentellen Daten nicht in jedem Fall deutlich verbessern /57/, so daß insbesondere bei stark nichtidealen Systemen eine grundsätzlich andere Gleichungsform zur Beschreibung der flüssigen Phase notwendig ist. In ihren Übersichtsartikeln diskutieren Abbott und Van Ness /58/

und Marsh /59/ Ansätze für G_m^E , mit denen sich auch stark nichtideale Systeme berechnen lassen. Kemény und Manczinger /60/ zeigen den Einfluß verschiedener Ausdrücke für die Druckabweichung auf die berechneten γ_i - und y_i -Werte. Auf die besondere Bedeutung der Reinstoffdampfdrücke für das Regressionsverfahren weisen Abbott und Van Ness /61/ hin. Won und Prausnitz /62/ haben die Barker-Methode hinsichtlich der Berechnung von Hochdruckphasengleichgewichten binärer Systeme mit einer überkritischen Komponente erweitert. Das erfordert eine unterschiedliche Definition der Standardzustände für die Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten.

4.2 Direkte Anwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung

Diese Berechnungsmethode beruht auf der direkten Integration der Gibbs-Duhem-Gleichung, die in Ausdrücken der Fugazitäten folgende Form für ein binäres System hat /63,64/

$$\frac{(H_m^{id} - H_m)}{RT^2} dT + \frac{V_m}{RT} dP = x_1 d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 \quad (4-13)$$

$H_m^{id} - H_m$ ist die Differenz zwischen der molaren Enthalpie der Mischphase im idealen Gaszustand und der molaren Enthalpie der realen Mischung bei gleicher Zusammensetzung, gleichem Druck und gleicher Temperatur. V_m ist das molare Volumen der betrachteten Mischphase. Gl. (4-13) verknüpft Temperatur, Druck und Fugazitäten in einem homogenen Bereich, so daß bei einem Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht für jede Phase eine Gleichung der

Form (4-13) resultiert. Da im Gleichgewichtszustand Temperatur, Druck und Fugazitäten in allen Phasen jeweils identisch sein müssen, können die beiden Gleichungen über diese Variablen kombiniert werden. Durch Substitution der Fugazitäten in Gl. (4-13) ergeben sich weitere Formulierungen für die Gibbs-Duhem-Beziehung, so z.B. in Ausdrücken der Aktivitätskoeffizienten /64/

$$- \frac{H_m^E}{RT^2} dT + \frac{V_m^E}{RT} dP = x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 \quad (4-14)$$

mit der molaren Exzeßenthalpie H_m^E und dem molaren Exzeßvolumen V_m^E der betrachteten Phase.

Die Differentialausdrücke (4-13) und (4-14) können in verschiedene Differentialgleichungen erster Ordnung übergeführt werden, die dann zu lösen sind. Ljunglin und Van Ness /65/ haben ausgehend von Gl. (4-13) eine Differentialgleichung erhalten, die den Molenbruch in der flüssigen Phase mit dem Dampfmoenbruch verknüpft. Gl. (4-13) wird sowohl für die flüssige als auch für die dampfförmige Phase formuliert. Diese beiden Gleichungen können dann aufgrund der Bedingungen für das Phasengleichgewicht kombiniert werden. Man erhält damit folgende, für variable Temperatur und variablen Druck gültige Beziehung

$$\Theta dT + \Psi dP = (y_1 - x_1) d \ln \frac{\gamma_1^V}{\gamma_2^V} + \frac{y_1 - x_1}{y_1(1-y_1)} dy_1 \quad (4-15)$$

mit

$$\Theta = \frac{-(\Delta_{\text{mix}} H_m^V + x_1 H_1^{\bullet V} + x_2 H_2^{\bullet V} - H_m^1)}{RT^2} \quad (4-16)$$

$$\Psi = \frac{\Delta_{\text{mix}} V_m^V + x_1 V_1^{\bullet V} + x_2 V_2^{\bullet V} - V_m^1}{RT} \quad (4-17)$$

Die molaren Mischungsgrößen des Dampfes $\Delta_{\text{mix}} H_m^V$ und $\Delta_{\text{mix}} V_m^V$ sind wie folgt definiert

$$\Delta_{\text{mix}} H_m^V = H_m^V - y_1 H_1^{\bullet V} - y_2 H_2^{\bullet V} \quad (4-18)$$

$$\Delta_{\text{mix}} V_m^V = V_m^V - y_1 V_1^{\bullet V} - y_2 V_2^{\bullet V} \quad (4-19)$$

Für isotherme Bedingungen reduziert sich Gl. (4-15) auf

$$\Psi dP = (y_1 - x_1) d \ln \frac{\gamma_1^V}{\gamma_2^V} + \frac{y_1 - x_1}{y_1(1-y_1)} dy_1 \quad (4-20)$$

Für den Niederdruckbereich haben Ljunglin und Van Ness /65/ Ψ und die Aktivitätskoeffizienten in der Dampfphase γ_1^V und γ_2^V durch zweite Virialkoeffizienten ausgedrückt. Mit dieser Näherung erhält man

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{[(y_1 - x_1)/y_1(1 - y_1)] - (y_1 - x_1)(2P\delta/RT)}{\Psi - (1 - 2y_1)(y_1 - x_1)(\delta/RT)} \quad (4-21)$$

mit

$$\Psi = \frac{y_1(1 - y_1)\delta - V_m^1 + x_1 B_{11} + x_2 B_{22}}{RT} + \frac{1}{P} \quad (4-22)$$

Dabei ist δ eine Funktion der Virialkoeffizienten

$$\delta = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (4-23)$$

Die Integration der Gl. (4-21) auf der Grundlage eines isothermen P-x₁-Datensatzes erfordert die Kenntnis der zweiten Virialkoeffizienten der Reinstoffe B₁₁ und B₂₂,

des Mischvirialkoeffizienten B_{12} und des molaren Volumens der flüssigen Phase V_m^1 bei Temperatur und Druck der Mischung. Da für den Niederdruckbereich der erste Term in Gl. (4-22) klein im Vergleich zu $1/P$ ist, sind für die zweiten Virialkoeffizienten Werte aus Korrelationsgleichungen hinreichend genau.

Betrachtet man die Dampfphase als ideales Gas und vernachlässigt das molare Volumen der Flüssigkeit gegenüber dem molaren Dampfvolumen, so reduziert sich Gl. (4-21) auf die einfache Form

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{P(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)} \quad (4-24)$$

Kohler /66/ hat durch numerische Integration dieser Gleichung mit dem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung die Partialdruckkurven des Systems Wasser-Triethylamin aus gemessenen Gesamtdrücken ermittelt. Phasengleichgewichtsberechnungen durch Lösung der Gl. (4-21) mit demselben numerischen Verfahren sind u. a. von Ronc und Ratcliff /15/, Chang und Lu /67/, Sadler et al. /68/, Li et al. /69/ und Nagata und Ohta /76/ angegeben. Barner und Adler /70/ haben eine der Gl. (4-21) analoge Beziehung für isobare Bedingungen benutzt, um aus experimentellen T - x_1 -Daten die entsprechenden T - y_1 -Kurven zu berechnen. Die Integration dieser Differentialgleichung erfordert zusätzlich einen Ansatz für die Temperaturabhängigkeit der zweiten Virialkoeffizienten.

Bei Phasengleichgewichtsberechnungen auf der Grundlage von experimentell ermittelten isothermen P - x_1 -Datenpunkten erfordert die numerische Integration der Gl.

(4-21) einen kontinuierlichen funktionalen Zusammenhang zwischen Gesamtdruck P und Molenbruch x_1 . Vor der Lösung der Differentialgleichung muß man daher die diskreten Datenpunkte durch eine formelmäßig gegebene Funktion approximieren, die sich den gemessenen Werten insgesamt möglichst gut anpaßt und Streuungen ausgleicht. Zur Approximation der Dampfdruckdaten werden einfache algebraische Polynome /71,72/, Reihenansätze ähnlich der Redlich-Kister-Gleichung /73-75/ und orthogonale Polynome /76,77/ verwendet. Um den P - x_1 -Kurvenverlauf stark nichtidealer Systeme mit einem einzigen Polynomansatz für den gesamten Konzentrationsbereich innerhalb der Meßunsicherheit wiederzugeben, ist ein Polynom hohen Grades notwendig. Mit Erhöhung des Polynomgrades aber neigt die resultierende Kurve zu lokalen Oszillationen, und es treten unerwünschte Wendepunkte auf, die das Ergebnis der nachfolgenden numerischen Integration beeinflussen. Klaus und Van Ness /78/ haben für derartige Systeme polynomiale Ausgleichssplines dritten Grades vorgeschlagen. Dieses Verfahren besteht darin, den Konzentrationsbereich in mehrere Abschnitte aufzuteilen und die Meßdaten in jedem Intervall durch ein kubisches Polynom zu approximieren, wobei die einzelnen niedriggradigen Polynome mit gleicher Krümmung aneinander anschließen und eine glatte Gesamtfunktion ergeben. Ronc und Ratcliff /15/ und Sayegh und Ratcliff /79/ haben die Dampfdruckdaten von Alkohol-Alkan-Gemischen mit kubischen Splinefunktionen ausgeglichen. Dabei ist die Güte der Approximation von der Anzahl der Konzentrationsabschnitte und von der Lage der Intervallgrenzen abhängig. Diese Parameter müssen im allgemeinen mehrmals variiert werden, bis eine hinreichend gute Korrelation der Meßdaten erzielt ist.

Bei der Lösung von Gl. (4-21) stellt der Dampfmo-
lenbruch die unmittelbare Berechnungsgröße dar. Die ver-
schiedensten speziellen Formen der Gibbs-Duhem-Gleichung
können auch zu Differentialgleichungen führen, bei
deren Integration sich die Aktivitätskoeffizienten,
die relative Flüchtigkeit oder die molare Exzeß-Gibbs-
Energie als Lösung ergeben.

Bei der schrittweisen Integration nach Tao /80/ mit
der Trapezregel erfolgt die Berechnung der Aktivitäts-
koeffizienten γ_i^1 . Die Gibbs-Duhem-Gleichung wird in
Form der Gl. (4-14) benutzt und eine Beziehung zwischen
den Aktivitätskoeffizienten an der n-ten Stützstelle
und den Aktivitätskoeffizienten an den n-1 vorherigen
äquidistanten Stützstellen abgeleitet. Diese Gleichung
wird dann simultan mit Gl. (4-11) an jeder Stützstelle
bezüglich der beiden unbekannten Aktivitätskoeffizienten
gelöst. Als Startpunkt für die schrittweise Integration
dient der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdün-
nung, den Tao mit der von Gautreaux und Coates /81/ an-
gegebenen Beziehung aus dem Gradienten der P - x_1 -Kurve
berechnet hat. Davison und Smith /82/ gehen bei der Be-
rechnung der Aktivitätskoeffizienten ebenfalls von Gl.
(4-14) aus, benutzen aber für die Integration die
Simpsonsche Regel. Aufgrund von Stabilitätsuntersu-
chungen für dieses Lösungsverfahren weisen sie nach,
daß bei Systemen mit einem Maximumdampfdruckazeotrop
die Integration in Richtung steigenden Gesamtdrucks
erfolgen muß.

Martinez-Ortiz und Manley /83,84/ haben nach Einfüh-
rung der relativen Flüchtigkeit in Gl. (4-13) durch
Kombination der Gibbs-Duhem-Gleichungen für die bei-
den Gleichgewichtsphasen eine Differentialgleichung
erhalten, die in ein System von Differenzengleichun-
gen übergeführt wurde. Die simultane Lösung des Glei-
chungssystems mit Hilfe eines Tridiagonal-Algorithmus

liefert die relative Flüchtigkeit für alle äquidistanten Gitterpunkte. Daraus kann dann die Dampfphasenzusammensetzung berechnet werden. Die Einführung der relativen Flüchtigkeit als Variable ist darin begründet, daß die Lösung der resultierenden Differentialgleichung keine Startwertbestimmung in den Konzentrationsrandbereichen erfordert und das Verfahren auf Mehrkomponentensysteme erweitert werden kann.

Das von Mixon et al. /72/ entwickelte Verfahren nimmt bei der Klassifizierung der Berechnungsmethoden nach indirekter und direkter Anwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung eine Zwischenstellung ein, da diese Gleichung zwar nicht direkt integriert wird, andererseits aber auch keine G_m^E -Funktion vorgegeben werden muß. Die Gibbs-Duhem-Gleichung wird in Form der Gl. (4-14) mit der Beziehung (4-11) für den Gesamtdruck kombiniert und in ein System von Differenzgleichungen übergeführt. Die iterative Lösung des Gleichungssystems mit einem Relaxationsverfahren liefert für alle äquidistanten Gitterpunkte numerische Werte für die molare Exzeß-Gibbs-Energie, die mit der experimentellen P - x_1 -Kurve konsistent sind. Während bei der Barker-Methode die molare Exzeß-Gibbs-Energie durch Berechnung der Parameter eines fest vorgegebenen Ansatzes bestimmt wird, ergibt das Verfahren von Mixon et al. unmittelbar aus den experimentellen Daten diskrete Werte der G_m^E -Funktion, deren analytische Form damit nicht a priori festgelegt ist. Zur Ermittlung der Dampfphasenzusammensetzung ist dann jedoch eine numerische Differentiation der G_m^E -Werte erforderlich.

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelten P - T - x_1 -Daten wurde Gl. (4-21) aus folgenden Gründen zur Berechnung der Dampfzusammensetzung ausgewählt:

- Die Lösung dieser Gleichung mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens ist nichtiterativ und ergibt unmittelbar den Dampfmoienbruch.
- Die Nichtidealität der Dampfphase ist über eine Zustandsgleichung direkt in die Differentialgleichung eingeführt.

4.3 Berechnung von P-y-Kurven mit einem Computerprogramm

Das zur Auswertung der experimentellen Daten entwickelte FORTRAN-Programm hat folgende Funktionen zu erfüllen:

- Berechnung des Gesamtdrucks P und des Moienbruchs x_1 aus den direkt gemessenen Größen
- Approximation der P- x_1 -Wertepaare mit einer ausgleichenden Ersatzfunktion, deren Graph möglichst glatt durch die Punkte verläuft
- Numerische Integration der Differentialgleichung (4-21) zur Berechnung des Dampfmoienbruchs y_1
- Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ_1^1 , γ_2^1 und der molaren Exzeß-Gibbs-Energie G_m^E

Zur Ermittlung des Gesamtdrucks (siehe Abschnitt 2.5) muß das von der Widerstandsmeßbrücke angezeigte Widerstandsverhältnis gemäß der IPTS-68 /47/ in die Kondensationstemperatur des Wasserdampfes im Ebulliometer umgerechnet werden. Der dieser Temperatur entsprechende Druck ergibt sich dann durch Auswertung der von Ambrose und Lawrenson /48,49/ für Wasser angegebenen Dampfdruckgleichung.

Die Kolbenverschieblängen in den Dosierzylindern (siehe Abschnitt 2.3') sind die Meßgrößen, aus denen der Molenbruch $x_i = \frac{n_i^l}{n_1^l + n_2^l}$ mit Hilfe der Reinstoffdichten und molaren Massen der beiden Komponenten berechnet wird. Die Stoffmenge n_i^l der Komponente i in der Flüssigkeit ergibt sich nach

$$n_i^l = \frac{m_i}{M_i} - n_i^v \quad i = 1, 2 \quad (4-25)$$

m_i ist die aus einem Dosierzylinder in die Meßzelle eingefüllte Masse der Komponente i und n_i^v die Stoffmenge in der Dampfphase. Bei der Berechnung von n_i^v wird im Dampfvolumen V^v ideales Verhalten angenommen, d.h.

$$n_i^v = \frac{P_i V^v}{RT} \quad i = 1, 2, \quad (4-26)$$

wobei für den Partialdruck P_i aus Gl. (4-7) folgt

$$P_i = x_i \gamma_i^* P_i^* \quad i = 1, 2 \quad (4-27)$$

Das erfordert zusätzlich die Annahme, daß die Fugazitäten der flüssigen Phase unabhängig vom Druck sind. Die Reinstoffdampfdrücke P_i^* stehen bereits nach dem ersten Programmabschnitt zur Verfügung.

Mit den Beziehungen (4-25) bis (4-27) läßt sich der Molenbruch x_1 iterativ berechnen. Zuerst wird in Gl. (4-27) der unkorrigierte Wert für x_1 eingesetzt, der sich aus den eingefüllten Massen m_i ergibt. Über Gl. (4-25) erhält man dann einen korrigierten Molenbruch x_1 , der wiederum einen verbesserten Wert für den Partialdruck P_1 liefert.

In den Iterationsschritten vor der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wird γ_i^1 in Gl. (4-27) gleich 1 gesetzt. Stehen dann nach der Integration von Gl.

(4-21) die Aktivitätskoeffizienten durch eine Spline-Approximation als kontinuierliche Funktion von x_1 zur Verfügung, wird das Iterationsverfahren mit diesen Werten für γ_i^1 wiederholt. Der damit verbesserte Flüssigkeitsmolenbruch ermöglicht wiederum eine genauere Berechnung der Dampfphasenzusammensetzung.

Die Berechnung des Dampf Volumens aus dem Volumen der Flüssigkeit erfordert die Bestimmung des gesamten Rauminhaltes der Meßzelle. Dazu wurde an dem Ventil BV3 (siehe Bild 1) über eine Kleinflanschverbindung ein einseitig geschlossener Metallzylinder mit bekanntem Volumen befestigt, in dem sich Luft mit Atmosphärendruck befand. Nach Öffnung des Ventils BV3 expandiert das Gas in die zuvor evakuierte Meßzelle. Aus der anschließenden Druckmessung in der Meßzelle, dem bekannten Zylindervolumen und dem Luftdruck läßt sich das Meßzellenvolumen mit dem idealen Gasgesetz berechnen.

Das Volumen der Flüssigkeit ergibt sich aus den eingefüllten bzw. im Verlauf des Iterationsverfahrens korrigierten Massen und der Flüssigkeitsdichte, die aus der bereits ermittelten V_m^E -Funktion berechnet wird.

Die $P-x_1$ -Wertepaare wurden mit einer ausgleichenden kubischen Splinefunktion nach Reinsch /85/ approximiert. Dafür steht ein Bibliotheksprogramm des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum zur Verfügung, das gleichzeitig die resultierende Kurve von einem Plotter aufzeichnen läßt. Bei diesem Verfahren kann man durch entsprechende Wahl von Gewichtungsfaktoren erreichen, daß die sich ergebende Splinefunktion nahe an den Meßwerten verläuft oder mehr ausgleicht. Anhand der Plotterzeichnung und der Werte für die ersten beiden Ableitungen der $P-x_1$ -Splinefunktion ist eine Kontrolle der erzeugten Kurve auf Welligkeit möglich. Im allgemeinen sind mehrere Versuche notwendig, bis eine gute Darstellung der Meßdaten erzielt ist.

Mackay und Salvador /86/ haben mit Gl. (4-21) die Dampfphasenzusammensetzung für Modellsysteme auf der Grundlage von korrekten und fehlerhaften $P-x_1$ -Daten berechnet. Die Abweichung im Dampfmolesbruch Δy_1 nimmt in den Bereichen die höchsten Werte an, in denen die Steigungen der richtigen und fehlerhaften $P-x_1$ -Kurve die größten Unterschiede aufweisen. In der Nähe der maximalen Druckabweichung hingegen wird Δy_1 zu Null. Fehlerhafte Gradienten in der $P-x_1$ -Kurve wirken sich also direkt auf den berechneten Dampfmolesbruch aus. Für eine verlässliche Berechnung von y_1 sind daher eine große Anzahl experimenteller $P-x_1$ -Daten über den gesamten Konzentrationsbereich und die Verwendung niedriggradiger Polynome bei der Kurvenanpassung wichtig.

Die Differentialgleichung (4-21) wurde numerisch mit dem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung /87/ gelöst, das je Integrationsschritt die Berechnung von vier Funktionswerten der Gl. (4-21) erfordert. Der funktionale

Zusammenhang zwischen P und x_1 ist dabei durch die Splinefunktion gegeben. Das molare Volumen der Flüssigkeit V_m^1 wurde bei Atmosphärendruck aus den Reinstoffdichten und der V_m^E -Funktion berechnet, die für die behandelten binären Systeme in Form eines Redlich-Kister-Ansatzes vorlag. Die geringe Änderung von V_m^1 mit dem Druck ist vernachlässigbar /68/.

Anhand der berechneten P -Werte zeigt das Runge-Kutta-Verfahren nicht unmittelbar, ob die gewählte Schrittweite für y_1 sinnvoll ist. Daher wurde in aufeinanderfolgenden Programmläufen die Schrittweite so lange halbiert, bis sich die Druckwerte im Vergleich zur vorherigen Rechnung nicht mehr änderten. Als kleinstes Inkrement für y_1 ergab sich dabei ein Wert von 10^{-3} .

An den Punkten $x_1 = y_1 = 0$ und $x_1 = y_1 = 1$ ist der Gradient in Gl. (4-21) unbestimmt. Diese Stellen bezeichnet man als isolierte Singularitäten der Differentialgleichung /88/. Der Gradient an diesen Punkten wird als Startwert für das Runge-Kutta-Verfahren benötigt. Die Anwendung der Regel von de l'Hospital auf Gl. (4-21) ergibt

$$\lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ y_1 \rightarrow 0}} \left(\frac{dP}{dy_1} \right) = \frac{1}{\frac{1}{\left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=0}} + \frac{(V_2^{\bullet V} - V_2^{\bullet I})}{RT}} \quad (4-28)$$

und

$$\lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ y_1 \rightarrow 1}} \left(\frac{dP}{dy_1} \right) = \frac{1}{\frac{1}{\left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=1}} - \frac{(V_1^{\bullet V} - V_1^{\bullet L})}{RT}} \quad (4-29)$$

Vernachlässigt man das molare Flüssigkeitsvolumen $V_i^{\bullet L}$ der reinen Komponente i gegenüber dem molaren Dampf-
volumen $V_i^{\bullet V}$ und betrachtet den Dampf als ideal, so
reduzieren sich die Gln. (4-28) und (4-29) auf die
von Van Ness /89/ angegebenen Grenzwerte

$$\lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ y_1 \rightarrow 0}} \left(\frac{dP}{dy_1} \right) = \frac{1}{\frac{1}{\left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=0}} + \frac{1}{P_2^{\bullet}}} \quad (4-30)$$

und

$$\lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ y_1 \rightarrow 1}} \left(\frac{dP}{dy_1} \right) = \frac{1}{\frac{1}{\left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=1}} - \frac{1}{P_1^{\bullet}}} \quad (4-31)$$

Diese Ausdrücke erhält man auch mit Hilfe der Regel von de l'Hospital direkt aus Gl. (4-24).

Das molare Dampfvolumen v_i^v der reinen Komponente i in den Gln. (4-28) und (4-29) wurde mit der nach dem zweiten Term abgebrochenen Virialgleichung berechnet. Der Gradient (dP/dx_1) an den Stellen $x_1 = 0$ und $x_1 = 1$ ist aus der ersten Ableitung der P - x_1 -Splinefunktion bekannt.

Zusätzlich zu den Stellen mit $x_1 = y_1 = 0$ und $x_1 = y_1 = 1$ sind auch azeotrope Punkte mit $x_1 = y_1$ Singularitäten der Differentialgleichung (4-21). Aus der Existenz der singulären Punkte ergeben sich aufgrund mathematischer Stabilitätsuntersuchungen /89-93/ Konsequenzen für die Integrationsrichtung bei der numerischen Lösung von Gl. (4-21), und zwar muß die Integration immer in Richtung steigenden Gesamtdrucks erfolgen. Bei den hier berechneten Systemen mit einem Druckmaximum muß man sich also ausgehend von den Randpunkten $x_1 = y_1 = 0$ und $x_1 = y_1 = 1$ in Richtung des azeotropen Punktes bewegen. Dabei ist das Zusammentreffen beider Zweige der P - y_1 -Kurve bei dem Azeotrop ein Kriterium für die Genauigkeit der Integration. Die Gradienten in den Startpunkten sind durch die Gln. (4-28) und (4-29) gegeben. Zur Festlegung der Integrationsendpunkte wird das Druckmaximum der P - x_1 -Kurve durch den Vergleich zweier aufeinanderfolgender Druckwerte in Form einer Intervallschachtelung mit einem minimalen Inkrement $\Delta x_1 = 10^{-5}$ ermittelt. Um bei der Extremwertbestimmung ein lokales Maximum aufgrund einer eventuellen Welligkeit der P - x_1 -Kurve zu erkennen, geht die Suche des absoluten Maximums von beiden Seiten des Konzentrationsbereichs aus. Dabei muß sich dann ein identischer Maximaldruck ergeben.

Die Aktivitätskoeffizienten γ_1^1 und γ_2^1 werden aus den P - x_1 - y_1 -Werten folgendermaßen berechnet /15/:

$$\ln \gamma_1^1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 P_1^*} + \frac{(B_{11} - V_1^1)(P - P_1^*)}{RT} + \frac{P \delta y_2^2}{RT} \quad (4-32)$$

$$\ln \gamma_2^1 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 P_2^*} + \frac{(B_{22} - V_2^1)(P - P_2^*)}{RT} + \frac{P \delta y_1^1}{RT} \quad (4-33)$$

Die molare Exzeß-Gibbs-Energie erhält man mit

$$G_m^E = RT (x_1 \ln \gamma_1^1 + x_2 \ln \gamma_2^1) \quad (4-34)$$

5. Messung und Berechnung von Flüssig-Dampf-Phasengleichgewichten ausgewählter binärer Systeme

Als Testsystem zur Überprüfung der Dampfdruckapparatur und des Verfahrens zur Berechnung des Dampfmolesbruchs wurde die Mischung aus Cyclohexan und Benzol gewählt, da für dieses System umfangreiches Datenmaterial aufgrund verschiedenartiger Meßtechniken vorliegt. Damit ist ein Vergleich der gemessenen und berechneten Größen mit Literaturwerten möglich.

Die Grundlage für die weiteren Dampfdruckmessungen bildeten Modellsysteme zur Untersuchung des thermodynamischen Verhaltens von Mischungen mit Komponenten abgestufter Polarität /94/. Die erste Gruppe der ausgewählten Systeme besteht aus Mischungen einer gleichbleibenden unpolaren Komponente (Isooktan) mit je einer polaren Komponente steigenden Dipolmoments (t-Butylchlorid, Methylethylketon, Acetonitril). In der zweiten Gruppe wird die unpolare Komponente Isooktan (2,2,4-Trimethylpentan) durch die Einführung einer terminalen Doppelbindung modifiziert (2,4,4-Trimethyl-1-penten).

5.1 Testsystem Cyclohexan (1) - Benzol (2) bei T = 313.15 K

Verwendete Substanzen:

Cyclohexan: Merck, über Natrium-Blei getrocknet,
99.98 % (G.C.)

Dichte der entgasten Substanz bei 313.15 K:
0.75956 g/cm³ (Biegeschwingermethode)

Literaturwert /95/: 0.75951 g/cm³

Benzol: Baker, über Natrium-Blei getrocknet,
99.98 % (G.C.)

Dichte der entgasten Substanz bei 313.15 K:
 0.85763 g/cm^3 (Biegeschwingermethode)

Literaturwert /96/: 0.85769 g/cm^3

In den Tabellen 1 und 2 sind die in dieser Arbeit gemessenen Reinstoffdampfdrücke von Cyclohexan und Benzol Literaturwerten gegenübergestellt, die mit verschiedenen Meßmethoden ermittelt wurden.

Für beide Substanzen zeigt sich eine Übereinstimmung innerhalb der Meßunsicherheit mit den durch vergleichende Ebulliometrie (Wasser als Referenzsubstanz) /45,98/ gemessenen Daten. Der Sättigungsdruck von Cyclohexan dieser Arbeit gehört zu den niedrigen Werten innerhalb der für die statische Methode angegebenen Daten. Sowohl für Cyclohexan als auch für Benzol liegen die Dampfdrücke dieser Arbeit 0.1 % über den von Scatchard et al. /97/ mit der dynamischen Methode gemessenen Drücken.

Tabelle 1 - Dampfdruck von Cyclohexan bei 313.15 K

P/kPa	Meßmethode	
24.600	dynamisch	Scatchard, G. et al. /97/
24.624	vergleichende Ebulliometrie	Willingham, C.B. et al. /98/
24.318	statisch	Tschamler, H. und Kohler, F. /99/
24.656	statisch	Cruickshank, A.J.B. und Cutler, A.J.B. /100/
24.645	statisch	Gaw, W.J. und Swinton, F.L. /102/
24.738	statisch	Mitra, R.C. und Bhattacharyya, S.N. /9/
24.635	Taudruck- messung	Brewster, E.R. und McGlashan, M.L. /103/
24.619	statisch	Inoue, M. et al. /12/
24.705	statisch	Young, K.L. et al. /17/
24.632	Tau- und Siede- druckmessung	Dixon, D.T. und Hewitt, F.A. /104/
24.625 ±0.014	statisch	diese Arbeit

Tabelle 2 - Dampfdruck von Benzol bei 313.15 K

P/kPa	Meßmethode	
24.343	dynamisch	Scatchard, G. et al. /97/
24.359	vergleichende Ebulliometrie	Willingham, C.B. et al. /98/
24.331	statisch	Tschamler, H. und Kohler, F. /99/
24.331	dynamisch	Deshpande, D.D. und Pandya, M.V. /101/
24.377	vergleichende Ebulliometrie	Ambrose, D. /45/
24.370	statisch	Mitra, R.C. und Bhattacharyya, S.N. /9/
24.369	Taudruck- messung	Brewster, E.R. und McGlashan, M.L. /103/
24.346	statisch	Inoue, M. et al. /12/
24.368	Tau- und Siede- druckmessung	Dixon, D.I. und Hewitt, F.A. /104/
24.372 ±0.014	statisch	diese Arbeit

Bild 8 zeigt die experimentellen P - x_1 -Datenpunkte mit der ausgleichenden Splinefunktion und die durch Integration der Differentialgleichung (4-21) berechnete Taukurve.

Als Maß für die Streuung der Meßpunkte und die Güte der Splineapproximation dient der quadratische Mittelwert der Abweichungen zwischen den n experimentellen und aus der Splinefunktion berechneten Druckwerten des Datensatzes:

$$(\Delta P)_{\text{rms}} = \left[\sum_{i=1}^n (P_{\text{exp}} - P_{\text{ber}})_i^2 / n \right]^{1/2} \quad (5-1)$$

Für das System Cyclohexan - Benzol ergibt sich $(\Delta P)_{\text{rms}} = 0.013$ kPa.

Das Maximum der ausgeglichenen P - x_1 -Kurve liegt bei $x_1 = 0.50439$ mit $P = 27.533$ kPa.

Die zur Berechnung der Taukurve mit Gl. (4-21) erforderlichen zweiten Virialkoeffizienten bei 313.15 K sind der Arbeit von Brewster und McGlashan /103/ entnommen:

$$B_{11} = - 1456 \text{ cm}^3/\text{mol},$$

$$B_{22} = - 1276 \text{ cm}^3/\text{mol},$$

$$B_{12} = - 1329 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Die Redlich-Kister-Koeffizienten für die v_m^E -Funktion bei 313.15 K sind von Powell und Swinton /105/ angegeben.

Aufgrund des Druckmaximums muß die Integration der Gl. (4-21) ausgehend von den Randpunkten $x_1=y_1=0$ und $x_1=y_1=1$ jeweils in Richtung des azeotropen Punktes erfolgen (siehe Abschnitt 4.3). Dabei treffen die beiden

berechneten Zweige der P - y_1 -Kurve bei dem Azeotrop zusammen (siehe Bild 8).

Auch die in zwei Meßreihen für die jeweilige Hälfte des Konzentrationsbereichs ermittelten P - x_1 -Datenpunkte (siehe Abschnitt 2.1) ergeben im Überlappungsgebiet keine systematische Abweichung der beiden P - x_1 -Kurvenzweige.

Die Dampfraumkorrektur verursacht in den Konzentrationsrandbereichen Abweichungen von $|\Delta x_1| = 2 \cdot 10^{-4}$ gegenüber den unkorrigierten Molenbrüchen und im mittleren Konzentrationsbereich Änderungen von $|\Delta x_1| = 1 \cdot 10^{-5}$. Bei Verwendung der Gl. (4-24), d.h., die Dampfphase wird als ideal betrachtet und das molare Volumen der flüssigen Phase vernachlässigt, ergibt sich bei der äquimolaren Zusammensetzung ein G_m^E -Wert von 304 J/mol. Der entsprechende Wert bei Benutzung der Gl. (4-21) beträgt 299 J/mol.

Bild 9 zeigt die Abweichungen im Gesamtdruck, im Dampf-molenbruch und in der molaren Exzeß-Gibbs-Energie gegenüber dem mit der dynamischen Methode ermittelten isothermen Datensatz von Scatchard et al. /97/, der als Referenzdatensatz bei $T = 313.15$ K empfohlen wird /106/.

Der quadratische Mittelwert der Abweichungen im Gesamtdruck beträgt 0.037 kPa und der entsprechende Wert für den Dampf-molenbruch $1.5 \cdot 10^{-3}$. Die Abweichungen in der molaren Exzeß-Gibbs-Energie liegen im $\pm 1\%$ -Bereich, der durch die unterbrochene Linie gekennzeichnet ist.

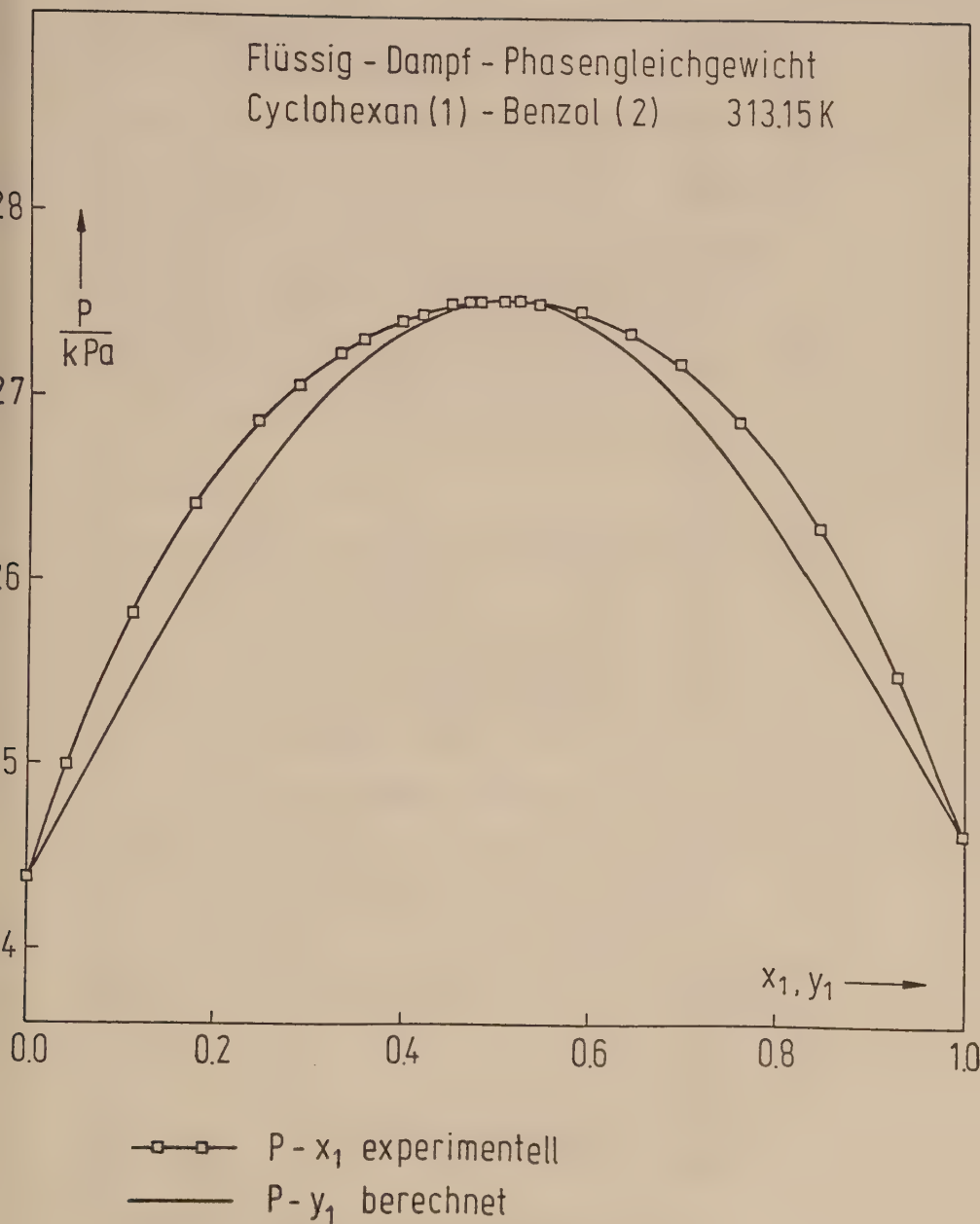
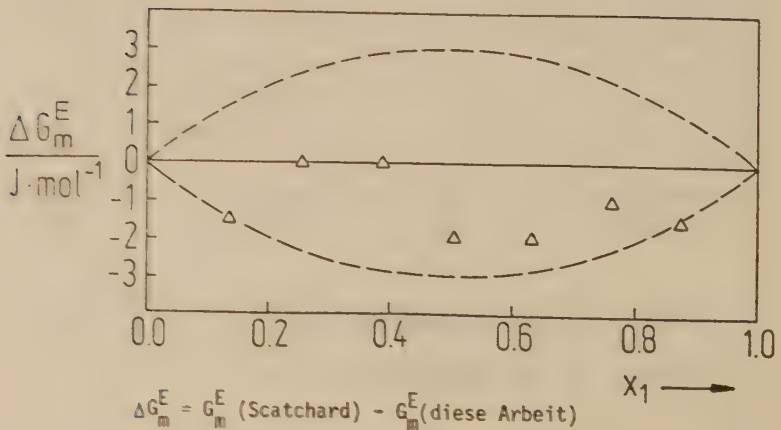
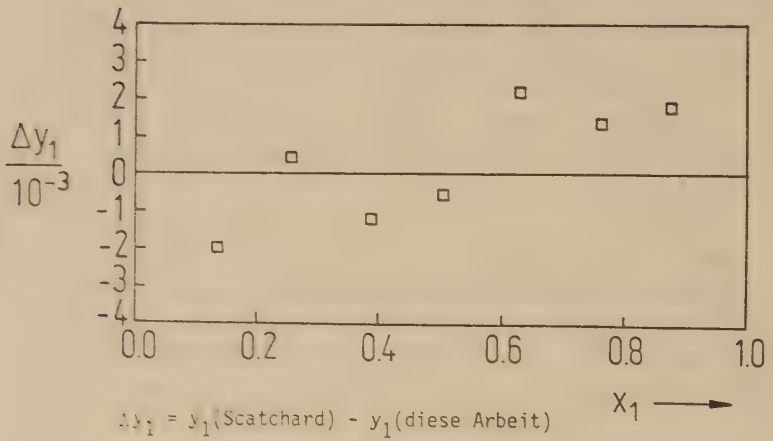
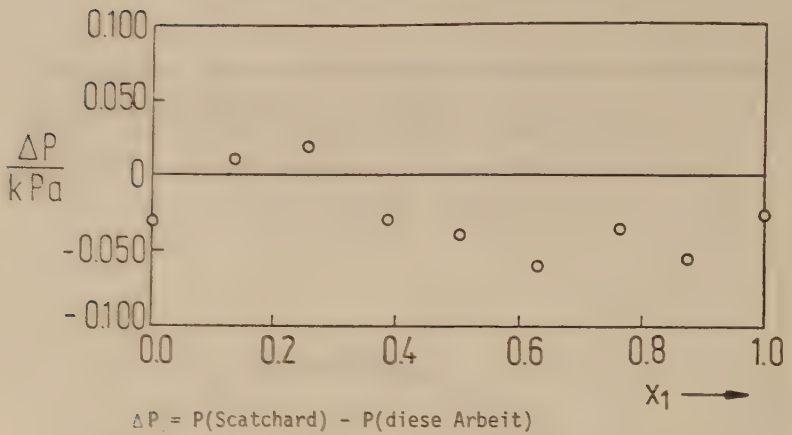


Bild 8



5.2 Systeme mit Isooktan als gleichbleibende Komponente bei $T = 293.15 \text{ K}$

Die polaren Mischungskomponenten für das Alkan sind in der Reihenfolge steigenden Dipolmoments t-Butylchlorid (2.13 D, 0.695), Methyl ethylketon (2.88 D, 0.947) und Acetonitril (3.84 D, 1.647). Dabei ist jeweils als zweite Größe das für die molekulare Feldwirkung maßgebende reduzierte Dipolmoment μ_{red} angegeben, das aus dem Dipolmoment μ und den Potentialparametern ϵ (Potentialminimum) und σ (Nullstelle des Paarpotentials) nach $\mu_{\text{red}}^2 = \mu^2 / (\epsilon \sigma^3)$ berechnet wird /94/.

Verwendete Substanzen:

Isooktan: Baker, Über Natrium-Blei getrocknet,
99.94 % (G.C.)

Dichte der entgasten Substanz bei 293.15 K:
 0.69188 g/cm^3 (Biegeschwingermethode)

Literaturwert /107/: 0.69193 g/cm^3

Dampfdruck bei 293.15 K:

5.094 kPa /108/ (Methode unbekannt)

5.268 kPa /109/ (statisch)

(5.183 $\pm$ 0.004) kPa diese Arbeit

(5.182 $\pm$ 0.004) kPa diese Arbeit

(5.179 $\pm$ 0.004) kPa diese Arbeit

t-Butylchlorid : Fluka, über Calciumchlorid getrocknet,
99.24 % (G.C.)

Dichte der entgasten Substanz
bei 293.15 K:
 0.84253 g/cm^3 (Biegeschwingermethode)

Literaturwert /107/: 0.8420 g/cm^3

Dampfdruck bei 293.15 K:

34.633 kPa /110/ (statisch)

33.141 kPa /108/ (Methode unb.)

$(33.145 \pm 0.019) \text{ kPa}$ diese Arbeit

$(33.150 \pm 0.019) \text{ kPa}$ diese Arbeit

Methylethylketon: Baker, über Kaliumcarbonat getrocknet,
99.84 % (G.C.)

Dichte der entgasten Substanz
bei 293.15 K:
 0.80483 g/cm^3 (Biegeschwingermethode)

Literaturwert /107/: 0.8049 g/cm^3

Dampfdruck bei 293.15 K:

9.525 kPa /111/ (statisch)

9.864 kPa /112/ (vergleichende
Ebulliometrie)

$(9.533 \pm 0.009) \text{ kPa}$ diese Arbeit

$(9.544 \pm 0.009) \text{ kPa}$ diese Arbeit

Acetonitril: Baker, über Kaliumcarbonat getrocknet,
99.89 % (G.C.)

Dichte der entgasten Substanz
bei 293.15 K:
 0.78209 g/cm^3 (Biegeschwingermethode)

Literaturwert /107/: 0.7822 g/cm^3

Dampfdruck bei 293.15 K:

9.369 kPa /113/ (statisch)
9.327 kPa /108/ (Methode unb.)
9.409 kPa /114/ (statisch)

$(9.398 \pm 0.007) \text{ kPa}$ diese Arbeit

In Tabelle 3 sind die quadratischen Mittelwerte nach Gl. (5-1) für die Splineapproximation der experimentellen $P-x_1$ -Datenpunkte angegeben.

Tabelle 3 - Quadratische Mittelwerte nach Gl. (5-1)

System-Nr.	System	$(\Delta P)_{\text{rms}}/\text{kPa}$
1	t-Butylchlorid (1) - Isooktan (2)	0.017
2	Methylethylketon (1) - Isooktan (2)	0.015
3	Acetonitril (1) - Isooktan (2)	0.011

Da für Isooktan kein experimenteller zweiter Virialkoeffizient vorliegt und für die polaren Komponenten keine entsprechenden Daten bei $T = 293.15 \text{ K}$ verfügbar sind, wurden die zweiten Virialkoeffizienten nach der Methode von Hayden und O'Connell /115/ berechnet (Tabelle 4).

Tabelle 4 - Zweite Virialkoeffizienten in cm^3/mol ,
berechnet nach der Methode von Hayden und
O'Connell /115/

System-Nr.	B_{11}	B_{22}	B_{12}
1	-1558	-3389	-2129
2	-2512	-3389	-1901
3	-7758	-3389	-1244

Die Redlich-Kister-Koeffizienten für die V_m^E -Funktionen bei 293.15 K sind von Kalali /31/ angegeben.

Die Abbildungen 10, 11 und 12 zeigen die P - x_1 -Meßpunkte mit den Ausgleichskurven und die berechneten Taulinien für die drei Systeme.

Die Dampfdruckkurve des Systems *t*-Butylchlorid - Isooktan weist nur geringe positive Abweichungen vom Raoultischen Gesetz auf. Das nahezu ideale Verhalten dieses Systems zeigt sich auch in dem Verlauf der Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten als Funktion des Flüssigkeitsmolenbruchs (siehe Bild 13). In dieser Darstellung sind die

an den P - x_1 -Meßpunkten berechneten Aktivitätskoeffizienten durch Markierungen gekennzeichnet. Bei der großen Differenz in den Dampfdrücken der reinen Stoffe ist die Nichtidealität dieses Systems nicht ausreichend, um ein Azeotrop zu bilden. Zur Berechnung des Dampfmolesbruchs kann daher Gl. (4-21) einteilig über den gesamten Konzentrationsbereich integriert werden.

Bei größerem Dipolmoment der polaren Komponente zeigt das System Methylethylketon - Isooktan wesentlich größere positive Abweichungen vom Raoultischen Gesetz. Die ausgeprägte Nichtidealität dieser Mischung führt bei geringerer Differenz in den Dampfdrücken der Reinstoffe zur Bildung eines Dampfdruckmaximumazeotrops. Das Maximum der ausgeglichenen P - x_1 -Kurve liegt bei $x_1 = 0.69142$ mit $P = 10.875$ kPa.

Mit weiterer Erhöhung der Polarität der Mischungskomponente für das Alkan werden die positiven Abweichungen vom Raoultischen Gesetz so groß, daß sich die Flüssigkeit entmischt und zwei Phasen bildet. Das System Acetonitril - Isooktan weist bei 293.15 K eine ausgedehnte Mischungslücke auf. Da im Bereich der Mischungslücke zwei flüssige und eine dampfförmige Phase koexistieren, wird damit das binäre System bei vorgegebener Temperatur nonvariant. Folglich ist die P - x_1 -Isotherme in diesem Dreiphasengebiet eine Parallele zur Abszisse, d.h., auch bei Variation der Bruttozusammensetzung der Flüssigkeit ist innerhalb der Mischungslücke der Gesamtdruck festgelegt. Die Konzentration des Dampfes, der im Gleichgewicht mit den beiden flüssigen Phasen koexistiert, liegt bei diesem System im Konzentrationsbereich der Mischungslücke.

Da die Integration der Gl. (4-21) immer in Richtung steigenden Gesamtdrucks erfolgen muß, ist hier wiederum eine zweiteilige Berechnung der P - y_1 -Kurve erforderlich. Dabei wurde durch mehrmalige Variation der Inte-

grationsendpunkte versucht, möglichst nah an die Ränder der Mischungslücke zu gelangen und gleichzeitig einen Überschneidungsfreien, monoton aufsteigenden Verlauf der y_1 -Werte zu erhalten. Daraus ergeben sich folgende Integrationsendpunkte:

$x_1 = 0.0738$	$y_1 = 0.6520$	$P = 14.130 \text{ kPa}$
$\gamma_1 = 13.16$	$\gamma_2 = 1.034$	$G_m^E = 539 \text{ J/mol}$

und

$x_1 = 0.9639$	$y_1 = 0.6530$	$P = 14.140 \text{ kPa}$
$\gamma_1 = 1.010$	$\gamma_2 = 26.45$	$G_m^E = 312 \text{ J/mol}$

Die Zusammensetzung des Dampfes im Dreiphasengebiet liegt damit zwischen $y_1 = 0.6520$ und $y_1 = 0.6530$.

Bild 14 zeigt für die drei Systeme die an den P - x_1 -Meßpunkten berechneten G_m^E -Werte, aufgetragen über dem Flüssigkeitsmolenbruch des Isooktans.

Zur analytischen Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit von G_m^E/RT wird ein Redlich-Kister-Reihensatz nach Gl. (4-8) benutzt. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme berechneten Koeffizienten sind zusammen mit der Standardabweichung in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5 - Redlich-Kister-Koeffizienten und Standardabweichung für die G_m^E/RT -Entwicklung

System-Nr.	A	B	C	D	σ
1	0.3826	-0.0035	0.0244	0.0709	$3 \cdot 10^{-4}$
2	1.4942	-0.0191	0.0306	0.0498	$6 \cdot 10^{-4}$
3	2.3408	0.0761	1.3902	0.1054	$15 \cdot 10^{-4}$

Die Standardabweichung σ ist wie folgt definiert:

$$\sigma = \left\{ \frac{1}{n-N} \sum_{i=1}^n [(G_m^E/RT)_i - (G_m^E/RT)_{fit}]^2 \right\}^{1/2} \quad (5-2)$$

n : Anzahl der Punkte des Datensatzes

N : Anzahl der Koeffizienten in Gl. (4-8)

$(G_m^E/RT)_i$: i -ter Wert des Datensatzes

$(G_m^E/RT)_{fit}$: mit Gl. (4-8) berechneter Wert

Für das System Acetonitril - Isooktan wurden zur Berechnung der Parameter des Reihenansatzes (4-8) G_m^E -Werte im Bereich der Mischungslücke durch Interpolation abgeschätzt.

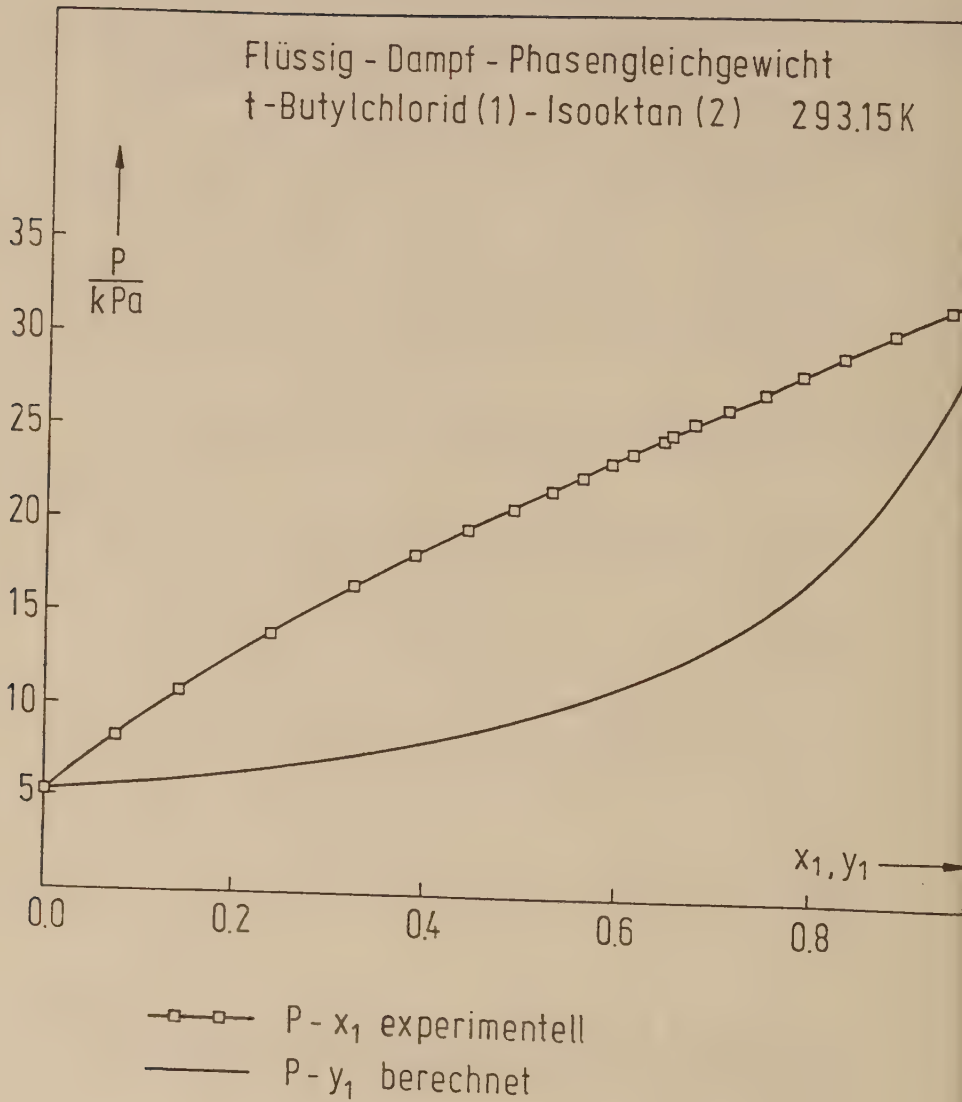


Bild 10

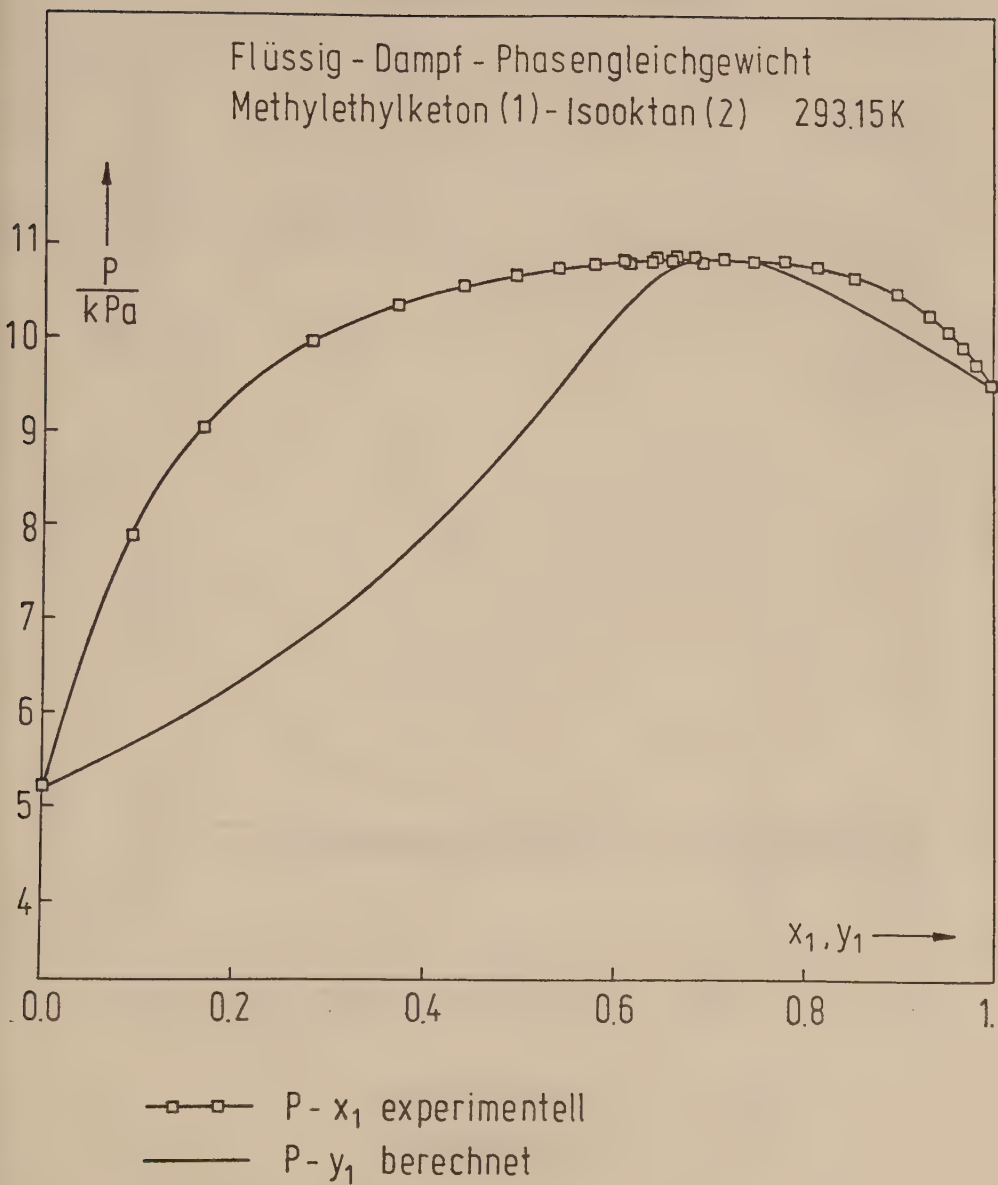


Bild 11

Flüssig - Dampf - Phasengleichgewicht
Acetonitril (1) - Isooktan (2) 293.15 K

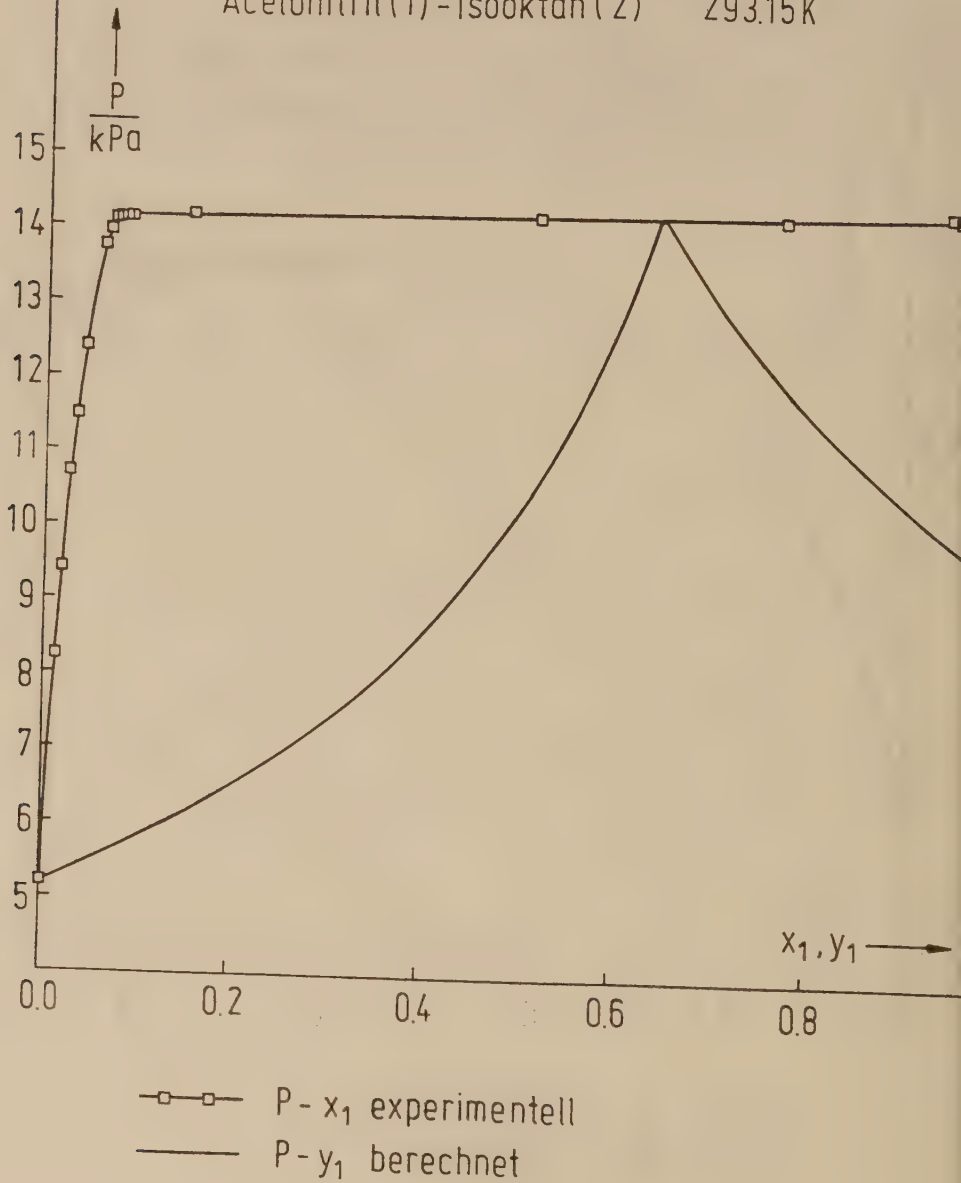


Bild 12

Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten

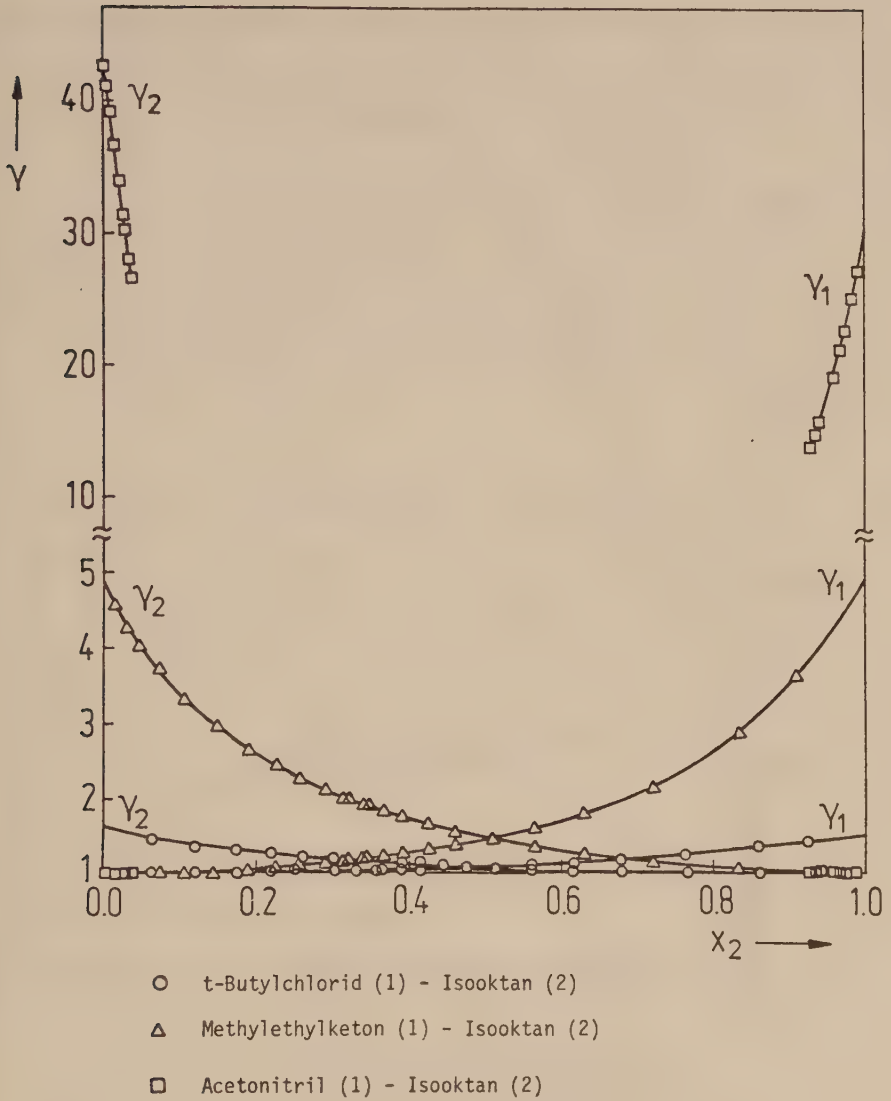


Bild 13

Konzentrationsabhängigkeit der molaren Exzeß-Gibbs-Energie

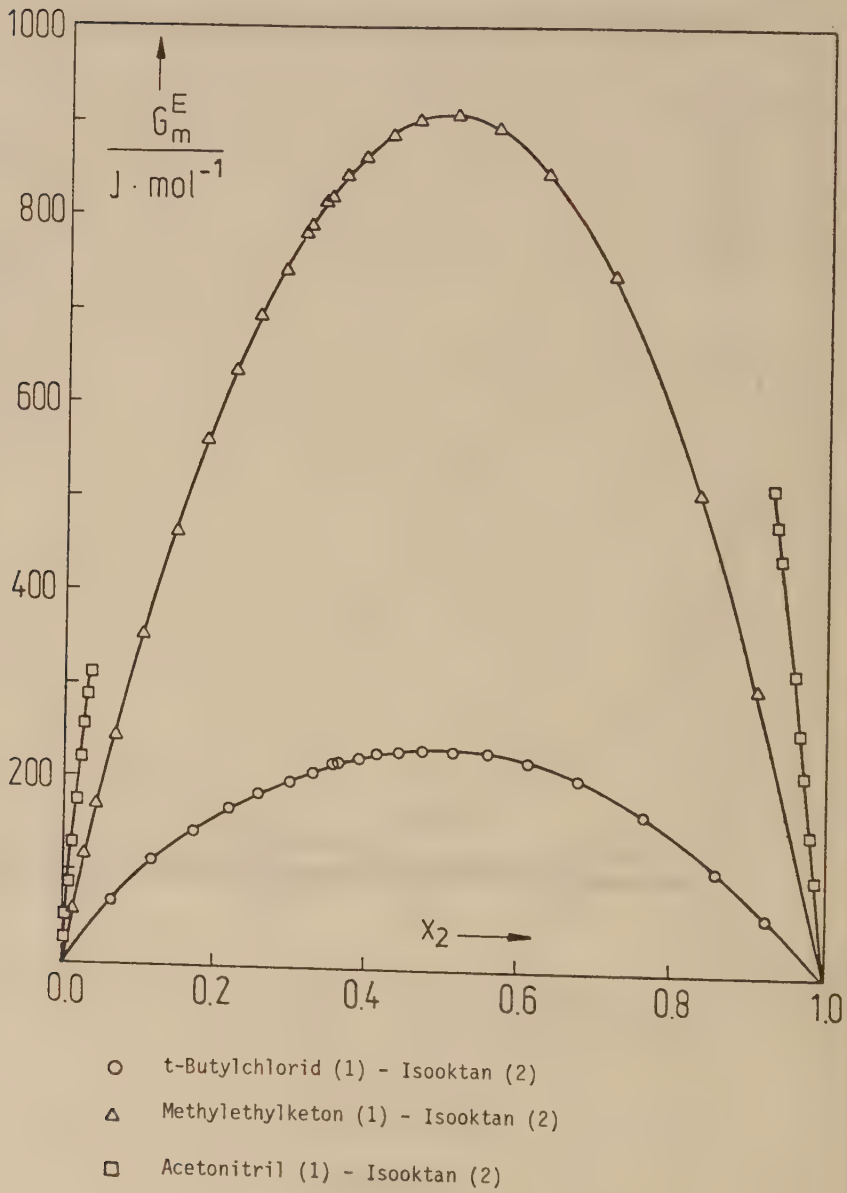


Bild 14

Aufgrund der großen Differenz in den Dampfdrücken von t-Butylchlorid und Isooktan sind die mit der Dampf-raumkorrektur berechneten x_1 -Werte für dieses System um maximal $2 \cdot 10^{-3}$ kleiner als die unkorrigierten Molenbrüche.

Um den Einfluß der Nichtidealität der Dampfphase zu ermitteln, wurde zusätzlich zu Gl. (4-21) auch Gl. (4-24) numerisch integriert. Die damit berechneten molaren Exzeß-Gibbs-Energien unterscheiden sich für das System t-Butylchlorid - Isooktan bei $x = 0.5$ um 10 J/mol und für das System Methylethylketon - Isooktan um 4 J/mol.

5.3 Systeme mit 2,4,4-Trimethyl-1-penten als gleichbleibende Komponente bei $T = 293.15 \text{ K}$

Durch die Einführung einer terminalen Doppelbindung in das unpolare Isooktan (2,2,4-Trimethylpentan) erhält die resultierende Verbindung 2,4,4-Trimethyl-1-penten eine geringe Polarität. Das Dipolmoment dieses Alkens kann aus den verfügbaren Daten für die Dipolmomente der Verbindungen 2-Methylpropen und 2-Methyl-1-buten zu $\mu = 0.5 \text{ D}$ abgeschätzt werden.

Verwendete Substanzen:

2,4,4-Trimethyl-1-penten:

Riedel-deHaen, über Natrium-Blei
getrocknet, 99.43 % (G.C.)

Dichte der entgasten Substanz
bei 293.15 K:
 0.71511 g/cm^3 (Biegeschwingermethode)

Literaturwert /116/: 0.71598 g/cm^3

Literaturwert /117/: 0.71497 g/cm^3

Dampfdruck bei 293.15 K:

6.828 kPa /116/ (statisch)

(4.673 $\pm$ 0.004) kPa diese Arbeit

(4.672 $\pm$ 0.004) kPa diese Arbeit

t-Butylchlorid : siehe Abschnitt 5.2

Methylethylketon: siehe Abschnitt 5.2

Die von York und Felsing /116/ angegebene Dampfdruckgleichung für 2,4,4-Trimethyl-1-penten bezieht sich auf den Temperaturbereich von 273.15 K bis 403.15 K. Camin und Rossini /117/ haben ihre experimentellen Dampfdrücke dieser Substanz (vergleichende Ebulliometrie) im Temperaturbereich von 301.25 K bis 375.15 K die Konstanten für die Antoine-Gleichung bestimmt. Ein Vergleich der mit den beiden Dampfdruckgleichungen $T = 303.15$ K berechneten Sättigungsdrücke zeigt, daß die Gleichung von York und Felsing /116/ (10.361 kPa) auch einen erheblich höheren Wert gegenüber der Gleichung von Camin und Rossini /117/ (7.556 kPa) ergibt.

Tabelle 6 - Quadratische Mittelwerte nach Gl. (5-1)

System-Nr.	System	$(\Delta P)_{rms}/\text{kPa}$
1	t-Butylchlorid (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)	0.019
2	Methylethylketon (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)	0.015

Tabelle 7 - Zweite Virialkoeffizienten in cm^3/mol ,
berechnet nach der Methode von Hayden
und O'Connell /115/

System- Nr.	B_{11}	B_{22}	B_{12}
1	-1558	-3488	-2017
2	-2512	-3488	-1729

Tabelle 8 - Redlich-Kister-Koeffizienten und Standard-
abweichung in cm^3/mol für die V_m^E -Entwicklung
bei 293.15 K /118/

System- Nr.	A	B	C	σ
1	0.7644	-0.1904	0.0448	0.0046
2	0.3152	2.9947	-2.9797	0.0247

Tabelle 9 - Redlich-Kister-Koeffizienten und Standardabweichung für die G_m^E/RT -Entwicklung

System-Nr.	A	B	C	D	σ
1	0.2546	-0.0036	0.0239	0.0364	$2 \cdot 10^{-4}$
2	1.2229	-0.0796	0.0009	0.0110	$6 \cdot 10^{-4}$

Die Abbildungen 15 und 16 zeigen die P - x_1 -Meßpunkte mit den Ausgleichskurven und die berechneten Taulinien für die beiden Systeme.

Die Totaldruckkurve des Systems mit *t*-Butylchlorid als stark polarer Komponente weist wiederum nur geringe positive Abweichungen vom Raoultischen Gesetz auf (siehe auch Bild 17).

Das stärkere nichtideale Verhalten des Systems Methylethylketon - 2,4,4-Trimethyl-1-penten führt zur Bildung eines Dampfdruckmaximums bei $x_1 = 0.79755$ mit $P = 9.983$ kPa. Dieser azeotrope Punkt ist gegenüber dem des Systems Methylethylketon - Isooktan zu einer höheren Konzentration der stark polaren Komponente verschoben.

Tabelle 10 zeigt den Vergleich analoger Systeme der Abschnitte 5.2 und 5.3 in bezug auf die molare Exzeß-Gibbs-Energie bei äquimolarer Zusammensetzung. Die Modifikation des Alkans durch Einführung einer terminalen Doppelbindung führt sowohl für *t*-Butylchlorid als auch für Methylethylketon als Mischungskomponente zu einer Erniedrigung der Exzeß-Gibbs-Energie.

Tabelle 10 - Vergleich analoger Systeme der Abschnitte
5.2 und 5.3

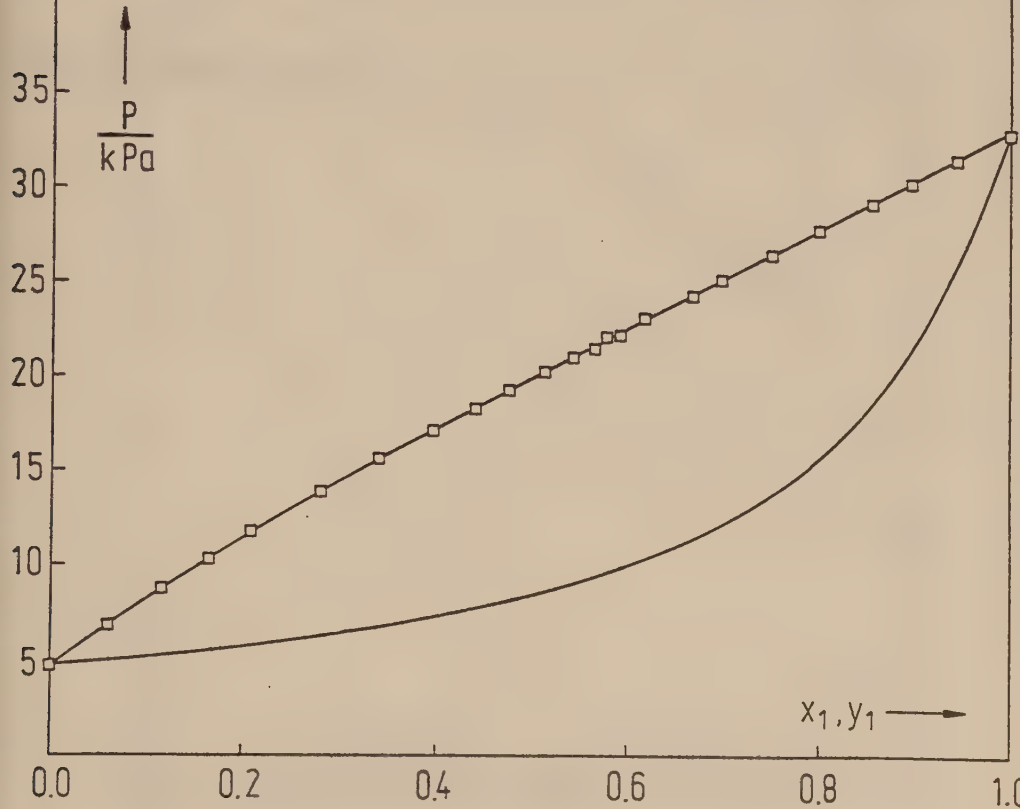
System	$G_m^E(x=0.5)/J \text{ mol}^{-1}$
t-Butylchlorid - Isooktan	234
t-Butylchlorid - 2,4,4-Trimethyl-1-penten	155
Methylethylketon - Isooktan	910
Methylethylketon - 2,4,4-Trimethyl-1-penten	745

Dieser Unterschied bei Systemen, in denen in ein verzweigtes Alkan nur eine Doppelbindung eingeführt wurde, ist deutlich erkennbar und größer als man zunächst erwarten würde. Die Ergebnisse zeigen auch, daß man mit der vorliegenden Apparatur diese Effekte klar erfassen kann. Weitere Systeme mit 2,4,4-Trimethyl-2-penten, bei dem die Doppelbindung abgeschirmt im Inneren des Alkens liegt, werden ebenfalls mit dieser Apparatur vermessen werden. Die Werte der molaren Exzeß-Gibbs-Energien sollten dann zwischen denen für Isooktan und 2,4,4-Trimethyl-1-penten liegen.

Diese Messungen werden für Untersuchungen zu einer kürzlich entwickelten Zustandsgleichung für harte konvexe Körper benötigt, die es erlaubt, die Gestalt der Mole-

küle bei der Berechnung thermodynamischer Größen
zu berücksichtigen /119/.

Flüssig - Dampf - Phasengleichgewicht
t-Butylchlorid(1)-2,4,4-Trimethyl-1-penten(2) 293.15K



—□— $P - x_1$ experimentell
— $P - y_1$ berechnet

Bild 15

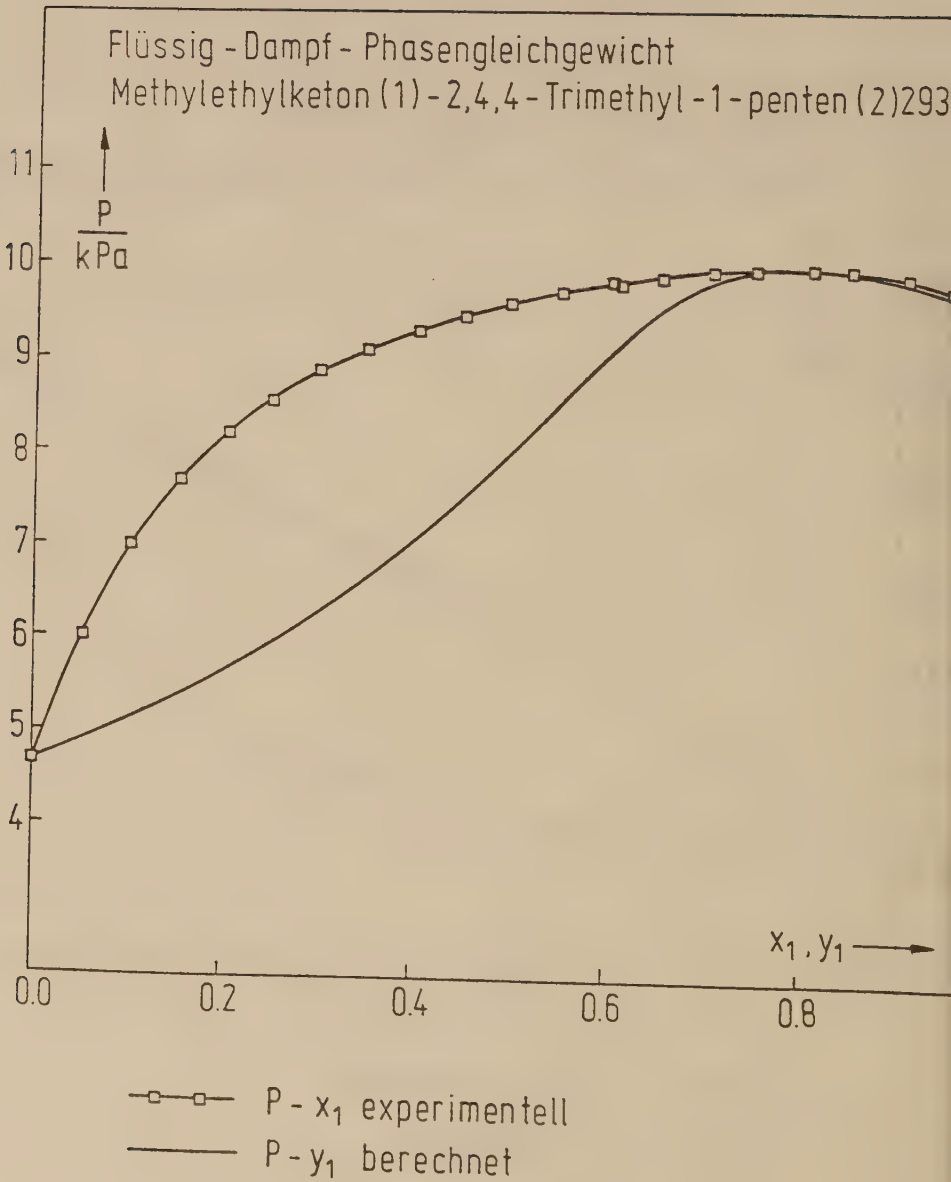
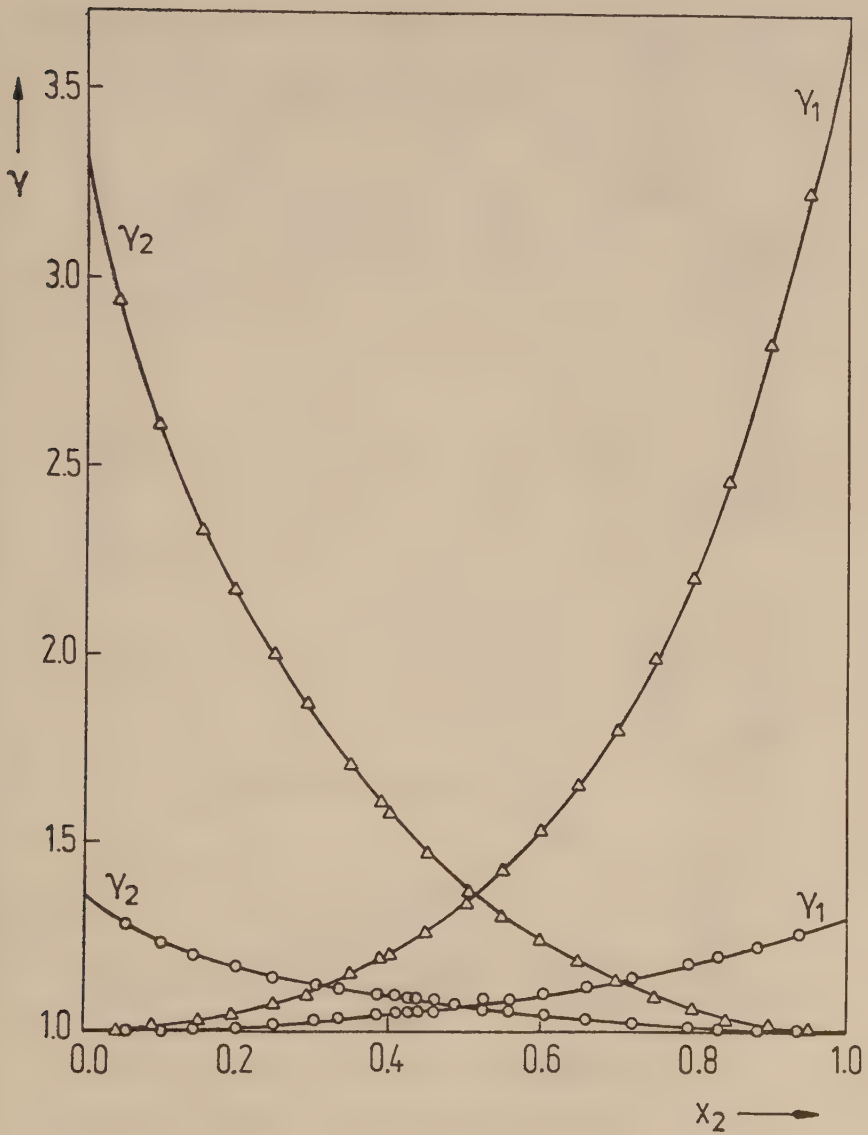


Bild 16

Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten



- t-Butylchlorid (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)
- △ Methyläthylketon (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)

Konzentrationsabhängigkeit der molaren Exzeß-Gibbs-Energie

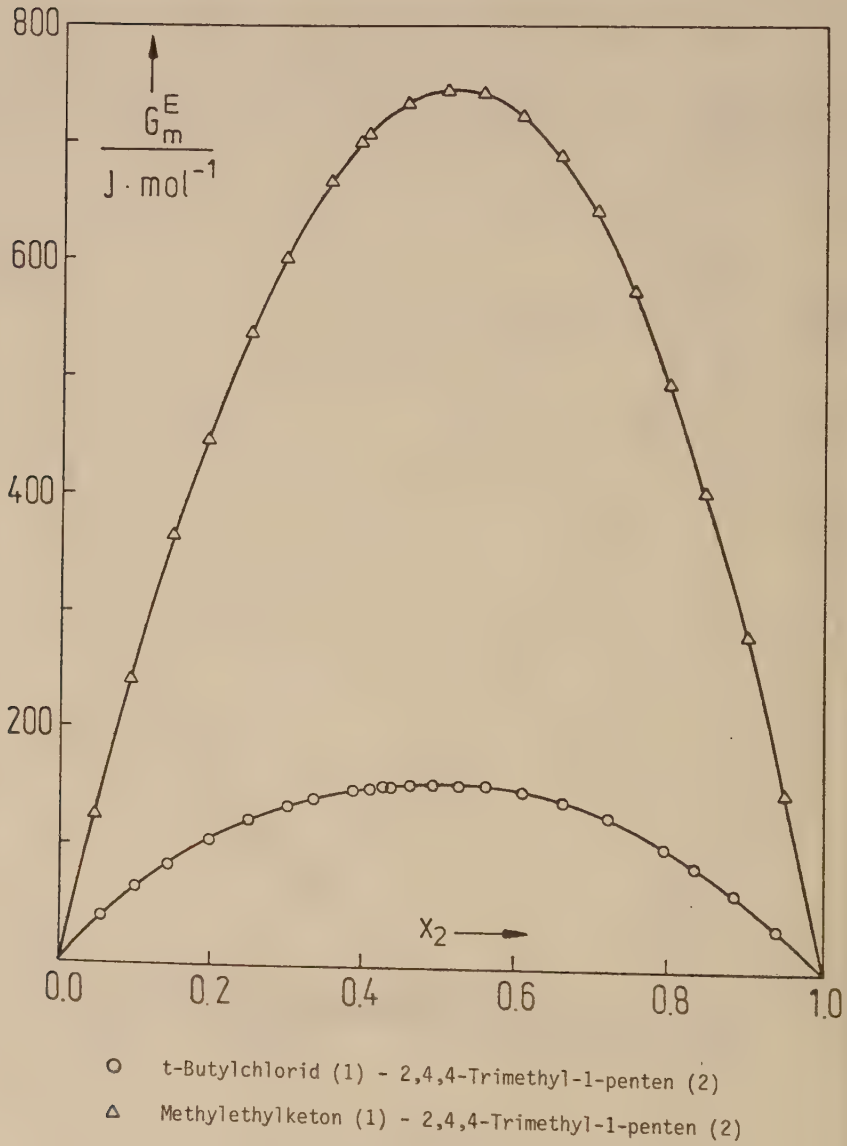


Bild 18

6. Tabellen der experimentellen und berechneten
Daten für die binären Systeme

Reihenfolge der Tabellen:

Cyclohexan (1) - T = 313.15 K
Benzol (2)

t-Butylchlorid (1) - T = 293.15 K
Isooktan (2)

Methylethylketon (1) - T = 293.15 K
Isooktan (2)

Acetonitril (1) - T = 293.15 K
Isooktan (2)

t-Butylchlorid (1) - T = 293.15 K
2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)

Methylethylketon (1) - T = 293.15 K
2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)

Startwerte für die numerische
Integration der Gl. (4-21)

Experimentelle und berechnete Daten für das System Cyclohexan (1) - Benzol (2)

$T = 313.15 \text{ K}$

x_1	y_1	P/kPa	γ_1	γ_2	$G_m^E/\text{J mol}^{-1}$
0.00000	0.00000	24.372	1.5785	1.0000	0
0.04210	0.06547	25.004	1.4689	1.0006	51
0.10764	0.15100	25.803	1.3817	1.0065	123
0.16793	0.21705	26.352	1.3027	1.0163	176
0.23562	0.28229	26.811	1.2582	1.0316	224
0.28206	0.32357	27.048	1.2241	1.0441	249
0.32382	0.35923	27.217	1.2024	1.0566	268
0.35409	0.38448	27.315	1.1823	1.0664	278
0.38462	0.40947	27.396	1.1642	1.0769	286
0.41340	0.43246	27.454	1.1501	1.0881	292
0.43864	0.45268	27.492	1.1388	1.0980	296
0.46122	0.47095	27.515	1.1336	1.1067	298
0.47253	0.48011	27.523	1.1206	1.1113	299
0.49294	0.49501	27.531	1.1082	1.1231	299
0.51791	0.51432	27.531	1.0960	1.1361	299
0.54787	0.53837	27.515	1.0791	1.1508	296
0.58778	0.56967	27.466	1.0632	1.1746	289
0.63165	0.60515	27.375	1.0459	1.2021	277
0.68657	0.65107	27.204	1.0276	1.2408	256
0.75582	0.71222	26.893	1.0109	1.2988	220
0.84066	0.79546	26.338	1.0014	1.3858	159
0.92625	0.89516	25.530	1.0000	1.4881	80
1.00000	1.00000	24.625	1.0000		0

Experimentelle und berechnete Daten für das System t-Butylchlorid (1) - Isooktan (2)

T = 293.15 K

x_1	y_1	P/kPa	γ_1	γ_2	$G_m^E/\text{J mol}^{-1}$
0.00000	0.00000	5.183		1.0000	0
0.07351	0.40614	8.139	1.3845	1.0010	60
0.14071	0.57537	10.621	1.3313	1.0058	110
0.23581	0.70329	13.757	1.2549	1.0197	167
0.32037	0.77195	16.261	1.1962	1.0387	203
0.38500	0.81021	18.037	1.1573	1.0575	221
0.43923	0.83644	19.456	1.1285	1.0764	230
0.48438	0.85545	20.600	1.1072	1.0941	233
0.52322	0.87028	21.568	1.0911	1.1106	233
0.55625	0.88203	22.385	1.0789	1.1253	230
0.58511	0.89177	23.097	1.0695	1.1385	227
0.58537	0.89185	23.104	1.0694	1.1386	227
0.61050	0.89998	23.724	1.0621	1.1503	223
0.61056	0.90000	23.726	1.0621	1.1503	223
0.63816	0.90860	24.409	1.0549	1.1634	217
0.64508	0.91070	24.581	1.0532	1.1667	215
0.66825	0.91760	25.156	1.0479	1.1780	209
0.70145	0.92708	25.977	1.0410	1.1951	198
0.73789	0.93698	26.874	1.0340	1.2159	185
0.77845	0.94744	27.863	1.0269	1.2427	168
0.82320	0.95840	28.944	1.0196	1.2788	145
0.87767	0.97114	30.246	1.0118	1.3366	111
0.93582	0.98450	31.626	1.0049	1.4335	67
1.00000	1.00000	33.145	1.0000		0

Experimentelle und berechnete Daten für das System Methyläthylketon (1) - Isooktan (2)

T = 293.15 K

x_1	y_1	P/kPa	y_1	y_2	$G_m^E/\text{J mol}^{-1}$
0.00000	0.00000	5.182	3.606	1.000	0
0.09119	0.39528	7.882	2.865	1.008	302
0.16566	0.49944	9.038	2.151	1.043	510
0.27998	0.57503	9.973	1.802	1.131	739
0.36808	0.60958	10.370	1.600	1.231	849
0.43684	0.63012	10.571	1.469	1.334	896
0.49217	0.64485	10.689	1.378	1.437	910
0.53799	0.65651	10.764	1.311	1.538	905
0.57606	0.66597	10.812	1.260	1.637	889
0.60819	0.67380	10.842	1.253	1.735	868
0.61225	0.67471	10.845	1.220	1.749	865
0.63455	0.67982	10.859	1.218	1.829	845
0.63601	0.68019	10.860	1.189	1.834	843
0.65690	0.68529	10.868	1.185	1.916	821
0.65962	0.68579	10.869	1.156	1.929	818
0.68127	0.69055	10.874	1.152	2.030	790
0.68470	0.69186	10.874	1.132	2.043	785
0.71242	0.70766	10.872	1.111	2.125	744
0.74290	0.72501	10.861	1.087	2.234	694
0.77595	0.74232	10.836	1.062	2.398	635
0.81233	0.76277	10.786	1.038	2.624	560
0.85234	0.78992	10.690	1.020	2.928	465
0.89441	0.82737	10.519	1.009	3.314	351
0.93058	0.87033	10.292	1.004	3.707	242
0.95281	0.90327	10.105	1.002	3.997	170
0.96856	0.93049	9.946	1.000	4.246	115
0.98495	0.96385	9.748	1.000	4.538	56
1.00000	1.00000	9.533	1.000		0

Experimentelle und berechnete Daten für das System Acetonitril (1) - Isooktan (2)

T = 293.15 K

x_1	y_1	P/kPa	γ_1	γ_2	$G_m^E/\text{J mol}^{-1}$
0.0000	0.0000	5.179		1.000	0
0.0125	0.3784	8.239	27.04	1.001	102
0.0186	0.4601	9.423	25.07	1.002	150
0.0267	0.5285	10.709	22.69	1.004	213
0.0327	0.5625	11.482	21.04	1.006	258
0.0412	0.5970	12.385	19.04	1.010	320
0.0589	0.6408	13.741	15.79	1.020	442
0.0642	0.6470	13.954	14.83	1.025	478
0.0704	0.6511	14.095	13.74	1.030	517
0.0767		14.151			
0.0819		14.154			
0.0866		14.154			
0.1543		14.154			
0.5187		14.154			
0.7749		14.154			
0.9465		14.154			
0.9594		14.150			
0.9639	0.6530	14.140	1.010	26.45	312
0.9667	0.6579	14.064	1.008	28.11	289
0.9707	0.6702	13.749	1.005	30.24	257
0.9749	0.6967	13.325	1.004	31.43	221
0.9805	0.7336	12.690	1.003	33.96	174
0.9858	0.7790	11.982	1.001	36.54	128
0.9906	0.8334	11.230	1.001	39.03	86
0.9942	0.8853	10.591	1.000	41.04	53
0.9971	0.9384	10.004	1.000	42.46	26
1.0000	1.0000	9.398	1.000		0

Experimentelle und berechnete Daten für das System
t-Butylchlorid (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)

T = 293.15 K

x_1	y_1	P/kPa	γ_1	γ_2	$G_m^E/\text{J mol}^{-1}$
0.00000	0.00000	4.673		1.0000	0
0.06010	0.35658	6.863	1.2564	1.0005	34
0.11441	0.52327	8.748	1.2283	1.0027	63
0.16396	0.61849	10.378	1.2002	1.0064	86
0.20691	0.67796	11.731	1.1772	1.0109	103
0.28018	0.75089	13.932	1.1417	1.0209	127
0.34054	0.79453	15.661	1.1159	1.0315	141
0.39426	0.82558	17.153	1.0957	1.0424	149
0.43844	0.84728	18.356	1.0812	1.0524	153
0.47718	0.86416	19.401	1.0700	1.0616	155
0.51012	0.87724	20.286	1.0618	1.0696	155
0.53889	0.88788	21.059	1.0555	1.0767	154
0.56543	0.89710	21.773	1.0503	1.0833	152
0.57690	0.90092	22.081	1.0482	1.0861	151
0.58826	0.90461	22.385	1.0462	1.0891	150
0.61430	0.91273	23.082	1.0418	1.0960	148
0.66511	0.92730	24.428	1.0336	1.1115	140
0.69729	0.93576	25.271	1.0286	1.1230	134
0.74846	0.94825	26.598	1.0211	1.1447	121
0.79804	0.95944	27.878	1.0147	1.1696	106
0.85494	0.97149	29.349	1.0087	1.2035	83
0.89799	0.98017	30.469	1.0051	1.2343	63
0.94508	0.98936	31.703	1.0022	1.2797	38
1.00000	1.00000	33.150	1.0000		0

Experimentelle und berechnete Daten für das System
Methylethylketon (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)

T = 293.15 K

x_1	y_1	P/kPa	γ_1	γ_2	$G_m^E/\text{J mol}^{-1}$
0.00000	0.00000	4.672	3.218	1.000	0
0.05091	0.25797	6.003	2.816	1.002	149
0.10184	0.38977	6.984	2.463	1.013	286
0.15416	0.46839	7.703	2.198	1.033	406
0.20239	0.51665	8.190	1.985	1.059	500
0.24957	0.55128	8.552	1.798	1.091	577
0.30012	0.58039	8.854	1.649	1.133	642
0.34979	0.60425	9.093	1.526	1.181	690
0.39952	0.62538	9.291	1.425	1.237	723
0.44895	0.64474	9.458	1.344	1.301	741
0.49571	0.66213	9.591	1.263	1.371	745
0.54956	0.68139	9.717	1.197	1.467	734
0.60089	0.69933	9.812	1.187	1.578	707
0.60930	0.70228	9.825	1.142	1.598	701
0.65054	0.71722	9.883	1.093	1.707	666
0.70563	0.74015	9.940	1.066	1.874	603
0.75005	0.76491	9.970	1.042	2.003	539
0.80725	0.80403	9.982	1.027	2.170	444
0.84993	0.83674	9.963	1.011	2.318	364
0.90730	0.88585	9.885	1.002	2.606	241
0.95365	0.93551	9.757	1.000	2.942	126
1.00000	1.00000	9.544	1.000	0	0

Startwerte für die numerische Integration der Gl. (4 - 21)

System	$\lim_{y_1 \rightarrow 0} \left(\frac{dP}{dy_1} \right) / \text{kPa}$	$\lim_{y_1 \rightarrow 1} \left(-\frac{dP}{dy_1} \right) / \text{kPa}$
Cyclohexan (1) - Benzol (2)	9.509	-8.478
t-Butylchlorid (1) - Isooktan (2)	4.632	
Methylethylketon (1) - Isooktan (2)	4.513	-5.821
Acetonitril (1) - Isooktan (2)	5.116	-9.269
t-Butylchlorid (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)	4.172	
Methylethylketon (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)	4.021	-3.296

7. Tabellen der primären Meßwerte für die
binären Systeme

$l_{1,2}$: Kolbenvorschublänge für die Komponente 1 bzw. 2

T : Kondensationstemperatur des Wasserdampfes im
Ebulliometer

Gesamtvolumen der Meßzelle: 60.5 cm^3

Reihenfolge der Tabellen:

Cyclohexan (1) - Benzol (2)

t-Butylchlorid (1) - Isooktan (2)

Methylethylketon (1) - Isooktan (2)

Acetonitril (1) - Isooktan (2)

t-Butylchlorid (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)

Methylethylketon (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)

Primäre Meßwerte für das System Cyclohexan (1) - Benzol (2)

$l_1 = 105.140 \text{ mm}$		$l_2 = 105.459 \text{ mm}$	
mit		mit	
l_2/mm	T/K	l_1/mm	T/K
0	337.793	0	337.562
6.899	338.600	5.652	338.133
16.411	339.288	15.502	338.819
27.954	339.763	25.925	339.294
39.487	340.023	39.578	339.695
50.428	340.162	50.431	339.891
60.636	340.259	61.460	340.031
71.343	340.291	70.349	340.114
80.463	340.291	80.196	340.193
88.913	340.298	90.419	340.226
96.484	340.296	100.247	340.239
		109.816	340.262

Primäre Meßwerte für das System t-Butylchlorid (1) - Isooktan (2)

$l_1 = 94.529 \text{ mm}$		$l_2 = 95.764 \text{ mm}$	
mit		mit	
l_2/mm	T/K	l_1/mm	T/K
0	344.573	0	306.676
9.684	343.470	5.128	315.003
19.688	342.452	10.565	320.153
30.348	341.457	19.863	325.349
40.229	340.582	30.288	328.815
50.228	339.781	40.171	331.009
60.200	339.018	50.213	332.632
70.238	338.285	60.177	333.863
80.239	337.626	70.254	334.853
90.284	336.968	80.206	335.652
100.388	336.406	90.292	336.350
		100.209	336.929
		116.143	337.736

Primäre Meßwerte für das System Methylethylketon (1) - Isooktan (2)

$l_1 = 94.551 \text{ mm}$		$l_2 = 95.300 \text{ mm}$	
mit		mit	
l_2/mm	T/K	l_1/mm	T/K
0	318.035	0	306.670
2.670	318.470	5.243	314.388
5.672	318.861	10.341	317.003
8.650	319.172	20.190	318.895
13.024	319.523	30.199	319.649
20.600	319.936	40.182	320.035
30.216	320.241	50.178	320.263
40.281	320.419	60.266	320.410
50.332	320.515	70.307	320.508
60.315	320.563	80.302	320.573
70.344	320.580	90.380	320.619
80.239	320.579	100.226	320.649
90.996	320.562	110.533	320.668
100.330	320.541		
110.323	320.510		

Primäre Meßwerte für das System Acetonitril (1) - Isooktan (2)

$l_1 = 111.661 \text{ mm}$		$l_2 = 112.727 \text{ mm}$	
mit		mit	
l_2/mm	T/K	l_1/mm	T/K
0	317.760	0	306.662
1.034	318.980	0.486	315.228
2.106	320.095	0.726	317.808
3.410	321.257	1.044	320.314
5.158	322.551	1.283	321.699
7.094	323.708	1.623	323.217
9.180	324.705	2.340	325.327
10.772	325.328	2.459	325.647
12.258	325.817	2.714	325.848
13.790	325.921	2.977	325.929
15.037	325.933	3.197	325.933
19.988	325.937	3.398	325.933
100.002	325.929	6.539	325.937
		38.627	325.933

Primäre Meßwerte für das System t-Butylchlorid (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)

$l_1 = 100.732 \text{ mm}$		$l_2 = 109.713 \text{ mm}$	
mit		mit	
l_2/mm	T/K	l_1/mm	T/K
0	344.577	0	304.834
8.310	343.523	4.964	311.834
16.250	342.601	10.019	316.385
24.280	341.742	15.196	319.693
36.229	340.574	20.201	322.126
48.132	339.520	30.104	325.611
62.200	338.389	39.904	328.032
72.162	337.652	50.258	329.943
90.021	336.380	60.252	331.379
105.188	335.399	70.398	332.551
		80.287	333.494
		90.076	334.314
		100.253	335.056
		110.055	335.657

Primäre Meßwerte für das System Methyleneethylketon (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2)

$l_1 = 95.778 \text{ mm}$		$l_2 = 110.541 \text{ mm}$	
mit		mit	
l_2/mm	T/K	l_1/mm	T/K
0	318.058	0	304.831
8.160	318.488	3.412	309.329
17.148	318.741	7.201	312.116
29.627	318.897	11.559	313.917
40.058	318.929	16.078	315.062
55.899	318.897	21.056	315.890
69.970	318.823	27.132	316.569
90.085	318.682	34.019	317.094
107.528	318.544	42.056	317.523
		51.480	317.871
		62.093	318.148
		77.049	318.418
		95.060	318.630

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
1 Schematischer Aufbau der Gesamtapparatur	9
2 Entgasungszelle	21
3 Meßzelle	27
4 Dosierspritze	32
5 Ebulliometerkolben	44
6 Ebulliometergehäuse	47
7 Die Unsicherheit im Molenbruch als Funktion der Zusammensetzung	53
8 Flüssig-Dampf-Phasengleichgewicht Cyclohexan (1) - Benzol (2) $T = 313.15 \text{ K}$	83
9 Vergleich mit dem Datensatz von Scatchard et al.	84
10 Flüssig-Dampf-Phasengleichgewicht t-Butylchlorid (1) - Isooktan (2) $T = 293.15 \text{ K}$	92
11 Flüssig-Dampf-Phasengleichgewicht Methylethylketon (1) - Isooktan (2) $T = 293.15 \text{ K}$	93

	Seite
12 Flüssig-Dampf-Phasengleichgewicht Acetonitril (1) - Isooktan (2) T = 293.15 K	94
13 Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten für die Systeme mit Isooktan als gleich- bleibende Komponente	95
14 Konzentrationsabhängigkeit der molaren Exzeß-Gibbs-Energie für die Systeme mit Isooktan als gleichbleibende Komponente	96
15 Flüssig-Dampf-Phasengleichgewicht t-Butylchlorid (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2) T = 293.15 K	103
16 Flüssig-Dampf-Phasengleichgewicht Methylethylketon (1) - 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2) T = 293.15 K	104
17 Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten für die Systeme mit 2,4,4-Trimethyl-1-penten als gleichbleibende Komponente	105
18 Konzentrationsabhängigkeit der molaren Exzeß-Gibbs-Energie für die Systeme mit 2,4,4-Trimethyl-1-penten als gleichbleibende Komponente	106

Verzeichnis der Tabellen

	Seite
1 Dampfdruck von Cyclohexan bei 313.15 K	79
2 Dampfdruck von Benzol bei 313.15 K	80
3 Quadratische Mittelwerte nach Gl. (5-1) für die Systeme mit Isooktan als gleichbleibende Komponente	87
4 Zweite Virialkoeffizienten für die Systeme mit Isooktan als gleich- bleibende Komponente	88
5 Redlich-Kister-Koeffizienten und Standardabweichung der G_m^E/RT -Entwicklung für die Systeme mit Isooktan als gleich- bleibende Komponente	91
6 Quadratische Mittelwerte nach Gl. (5-1) für die Systeme mit 2,4,4-Trimethyl-1- penten als gleichbleibende Komponente	98
7 Zweite Virialkoeffizienten für die Systeme mit 2,4,4-Trimethyl-1-penten als gleichbleibende Komponente	99
8 Redlich-Kister-Koeffizienten und Standardabweichung der V_m^E -Entwicklung für die Systeme mit 2,4,4-Trimethyl-1- penten als gleichbleibende Komponente	99

	Seite
9 Redlich-Kister-Koeffizienten und Standardabweichung der G_m^E/RT -Entwicklung für die Systeme mit 2,4,4-Trimethyl-1- penten als gleichbleibende Komponente	100
10 Vergleich analoger Systeme der Abschnitte 5.2 und 5.3 in bezug auf die molare Exzeß-Gibbs-Energie	101

Literaturverzeichnis

- 1) Cottrell, F.G., J. Amer. Chem. Soc. 41(1919) 721
- 2) Washburn, R., J. Amer. Chem. Soc. 41(1919) 729
- 3) Hála, E., Pick, J., Fried, V., Vilim, O., Vapour-Liquid Equilibrium, Pergamon, Oxford 1967
- 4) Rogalski, M., Malanowski, S., Fluid Phase Equil. 5(1980) 97
- 5) Malanowski, S., Fluid Phase Equil. 8(1982) 197
- 6) McGlashan, M.L., Williamson, A.G., Trans. Faraday Soc. 57(1961) 588
- 7) Hermesen, R.W., Prausnitz, J.M., Chem. Eng. Sci. 18(1963) 485
- 8) Singh, J., Benson, G.C., Can. J. Chem. 46(1968) 1249
- 9) Mitra, R.C., Bhattacharyya, S.N., Indian J. Phys. 45(1971) 241
- 10) Gibbs, R.E., Van Ness, H.C., Ind. Eng. Chem. Fundam. 11(1972) 410
- 11) Murray, R.S., Martin, M.L., J. Chem. Thermodyn. 7(1975) 839
- 12) Inoue, M., Azumi, K., Suzuki, N., Ind. Eng. Chem. Fundam. 14(1975) 312
- 13) Williamson, A.G., in Le Neindre, B. und Vodar, B. (editors), Experimental Thermodynamics, Vol. II, Chapter 16 (Part 1), Butterworths, London 1975
- 14) Tomlins, R.P., Marsh, K.N., J. Chem. Thermodyn. 8(1976) 1185
- 15) Ronc, M., Ratcliff, G.A., Can. J. Chem. Eng. 54(1976) 326
- 16) Steele, K., Poling, B.E., Manley, D.B., J. Chem. Eng. Data 21(1976) 399
- 17) Young, K.L., Mentzer, R.A., Greenkorn, R.A., Chao, K.C., J. Chem. Thermodyn. 9(1977) 979
- 18) Pemberton, R.C., Mash, C.J., J. Chem. Thermodyn. 10(1978) 867
- 19) Aim, K., Fluid Phase Equil. 2(1978) 119

- 20) Marsh, K.N., in McGlashan, M.L. (editor) Chemical Thermodynamics, Vol.2 (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, London 1978
- 21) Sayegh, S.G., Vera, J.H., Ratcliff, G.A., Can. J. Chem. Eng. 57(1979) 513
- 22) Maher, P.J., Smith, B.D., J. Chem. Eng. Data 24(1979) 16
- 23) Meixner, D., Lichtenthaler, R.N., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83(1979) 567
- 24) French, H.T., Richards, A., Stokes, R.H., J. Chem. Thermodyn. 11(1979) 671
- 25) Legret, D., Richon, D., Renon, H., Ind. Eng. Chem. Fundam. 19(1980) 122
- 26) Janaszewski, B., Oracz, P., Goral, M., Warycha, S., Fluid Phase Equil. 9(1982) 295
- 27) Rowlinson, J.S., Swinton, F.L., Liquids and Liquid Mixtures, Butterworth Scientific, London 1982
- 28) Fuchs, R., Krenzer, L., Gaube, J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88(1984) 642
- 29) Hutchings, R.S., Van Hook, W.A., J. Solution Chem. 14(1985) 13
- 30) Abbott, M.M., Low-Pressure Phase Equilibria: Measurement of VLE, Fourth International Conference on Fluid Properties and Phase Equilibria for Chemical Process Design, Helsingör, Dänemark 1986
- 31) Kalali Emghani, S.H., Dissertation, Universität Bochum 1984
- 32) Kortüm, G., Vogel, W., Z. Elektrochem. 62(1958) 40
- 33) Gilmour, J.B., Zwicker, J.O., Katz, J., Scott, R.L., J. Phys. Chem. 71(1967) 3259
- 34) Smits, A., Swart, E.L., Bruin, P., Mazee, W.M., Z. physik. Chem. (A) 155(1931) 143
- 35) Volk, H., Neckel, A., Kohler, F., Mh. Chem. 87(1956) 246
- 36) Battino, R., Evans, F.D., Anal. Chem. 38(1966) 1627
- 37) Battino, R., Evans, F.D., Bogan, M., Anal. Chim. Acta 43(1968) 518

- 38) Van Ness, H.C., Abbott, M.M., Ind. Eng. Chem. Fundam. 17(1978) 66
- 39) Bell, T.N., Cussler, E.L., Harris, K.R., Pepela, C.N., Dunlop, P.J., J. Phys. Chem. 72(1968) 4693
- 40) Sony Magnescale Inc., Service Manual, Tokyo 1979
- 41) Tronac, Inc., Instruction Manual, Orem, Utah 1981
- 42) Burster Präzisionsmeßtechnik, Bedienungsanleitung, Gernsbach 1978
- 43) MKS Instruments, Inc., Instruction Manual, Burlington, Massachusetts 1980
- 44) Schmitz, H., Konstruktiver Entwurf, Universität Bochum 1982
- 45) Ambrose, D., J. Phys. E 1(1968) 41
- 46) Lux, R., Konstruktiver Entwurf, Universität Bochum 1981
- 47) PTB-Mitteilungen 81(1971) 31
- 48) Ambrose, D., Lawrenson, I.J., J. Chem. Thermodyn. 4(1972) 755
- 49) Ambrose, D., Lawrenson, I.J., NPL Report Chem. 24(1973)
- 50) Stimson, H.F., J. Res. Natl. Bur. Stand. 73A(1969) 493
- 51) Ambrose, D., Sprake, C.H.S., Townsend, R., J. Chem. Thermodyn. 1(1969) 499
- 52) Atomic Weights of the Elements 1977, Pure and Appl. Chem. 51(1979) 407
- 53) Deiters, U., Schneider, G.M., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80(1976) 1316
- 54) Redlich, O., Kwong, J.N.S., Chem. Reviews 44(1949) 233
- 55) Barker, J.A., Austral. J. Chem. 6(1953) 207
- 56) Redlich, O., Kister, A.T., Ind. Eng. Chem. 40(1948) 345
- 57) Plank, C.A., Olson, J.D., Null, H.R., Muthu, O., Smith, B.D., Fluid Phase Equil. 6(1981) 39
- 58) Abbott, M.M., Van Ness, H.C., AIChE J. 21(1975) 62
- 59) Marsh, K.N., J. Chem. Thermodyn. 9(1977) 719
- 60) Kemény, S., Manczinger, J., Chem. Eng. Sci. 33(1978) 71

- 61) Abbott, M.M., Van Ness, H.C., Fluid Phase Equil.
1(1977) 3
- 62) Won, K.W., Prausnitz, J.M., Ind. Eng. Chem. Fundam.
12(1973) 459
- 63) Ibl, N.V., Dodge, B.F., Chem. Eng. Sci. 2(1953) 120
- 64) Van Ness, H.C., Chem. Eng. Sci. 10(1959) 225
- 65) Ljunglin, J.J., Van Ness, H.C., Chem. Eng. Sci.
17(1962) 531
- 66) Kohler, F., Mh. Chem. 82(1951) 913
- 67) Chang, S.-D., Lu, B.C.-Y., Can. J. Chem. Eng.
46(1968) 273
- 68) Sadler, L.Y., Luff, D.W., McKinley, M.D., J. Chem.
Eng. Data 16(1971) 446
- 69) Li, I.P.-C., Lu, B.C.-Y., Chen, E.C., J. Chem. Eng.
Data 18(1973) 305
- 70) Barner, H.E., Adler, S.B., Ind. Eng. Chem. Proc.
Des. Dev. 12(1973) 71
- 71) Ho, J.C.K., Boshko, O., Lu, B.C.-Y., Can. J. Chem.
Eng. 39(1961) 205
- 72) Mixon, F.O., Gumowski, B., Carpenter, B.H., Ind. Eng.
Chem. Fundam. 4(1965) 455
- 73) Mackay, D., Wong, K.K., Can. J. Chem. Eng. 48(1970) 127
- 74) Polak, J., Lu, B.C.-Y., Can. J. Chem. Eng. 52(1974) 88
- 75) Leveen, L., Abraham, W.H., Schelin, C.W., Chem. Eng.
Sci. 33(1978) 1191
- 76) Nagata, I., Ohta, T., J. Chem. Eng. Jap. 5(1972) 232
- 77) Nagata, I., Ohta, T., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.
13(1974) 304
- 78) Klaus, R.L., Van Ness, H.C., AIChE J. 13(1967) 1132
- 79) Sayegh, S.G., Ratcliff, G.A., J. Chem. Eng. Data
21(1976) 71
- 80) Tao, L.C., Ind. Eng. Chem. 53(1961) 307
- 81) Gautreaux, M.F., Coates, J., AIChE J. 1(1955) 496
- 82) Davison, R.R., Smith, W.H., Chem. Eng. Sci.
24(1969) 1589
- 83) Martinez-Ortiz, J.A., Manley, D.B., AIChE J.
23(1977) 393

- 84) Martinez-Ortiz, J.A., Manley, D.B., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 17(1978) 346
- 85) Reinsch, C.H., Num. Math. 10(1967) 177
- 86) Mackay, D., Salvador, R.J., Ind. Eng. Chem. Fundam. 10(1971) 167
- 87) Jordan-Engeln, G., Reutter, F., Numerische Mathematik für Ingenieure, Bibliographisches Institut, Mannheim 1982
- 88) Shampine, L.F., Gordon, M.K., Computer-Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen, Vieweg, Braunschweig 1984
- 89) Van Ness, H.C., AIChE J. 16(1970) 18
- 90) Huber, A., Mh. Chem. 82(1951) 500
- 91) Von Stein, M., Voetter, H., Z. physik. Chem. (A) 201(1952) 97
- 92) Kamke, D., Z. physik. Chem. (A) 199(1952) 35
- 93) White, N., Lawson, F., Chem. Eng. Sci. 25(1970) 225
- 94) Kalali, H., Kohler, F., Svejda, P., Fluid Phase Equil. 20(1985) 75
- 95) Findenegg, G.H., Mh. Chem. 101(1970) 1081
- 96) Timmermans, J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, Amsterdam 1950
- 97) Scatchard, G., Wood, S.E., Mochel, J.M., J. Phys. Chem. 43(1939) 119
- 98) Willingham, C.B., Taylor, W.J., Pignocco, J.M., Rossini, F.D., J. Res. Natl. Bur. Std. 35(1945) 219
- 99) Tschamler, H., Kohler, F., Mh. Chem. 81(1950) 463
- 100) Cruickshank, A.J.B., Cutler, A.J.B., J. Chem. Eng. Data 12(1967) 326
- 101) Deshpande, D.D., Pandya, M.V., Trans. Faraday Soc. 63(1967) 2149
- 102) Gaw, W.J., Swinton, F.L., Trans. Faraday Soc. 64(1968) 637
- 103) Brewster, E.R., McGlashan, M.L., J. chem. Soc., Faraday Trans. 69(1973) 2046

- 104) Dixon,D.T., Hewitt,F.A., J. chem. Soc.,
Faraday Trans. 75(1979) 1940
- 105) Powell,R.J., Swinton,F.L., J. Chem. Eng. Data
13(1968) 260
- 106) Smith,B.D., Muthu,O., Dewan,A., Gierlach,M.,
J. Phys. Chem. Ref. Data 11(1982) 1099
- 107) Riddick,J.A., Bunger,W.B., Techniques of
Chemistry II (Organic Solvents), Wiley,
New York 1970
- 108) Ohe,S., Computer Aided Data Book of Vapor
Pressures, Data Book Publ. Co., Tokyo 1976
- 109) Konakbaeva,E.G., Anisimova,Z.Kh., Shakhparonov,
M.I., Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A
1(1985) 41
- 110) Howlett,K.E., J. Chem. Soc. (1951) 1409
- 111) Felsing,W.A., Shofner,L., Garlock,N.B.,
J. Amer. Chem. Soc. 56(1934) 2252
- 112) Mayberry,M.G., Aston,J.G., J. Amer. Chem. Soc.
56(1934) 2682
- 113) Putnam,W.E., McEachern,D.M., Kilpatrick,J.E.,
J. Chem. Phys. 42(1965) 749
- 114) Muthu,O., Maher,P.J., Smith,B.D., J. Chem. Eng.
Data 25(1980) 163
- 115) Hayden,J.G., O'Connell,J.P., Ind. Eng. Chem. Proc.
Des. Dev. 14(1975) 209
- 116) York,P.K., Felsing,W.A., Texas J. Sci. 4(1952) 261
- 117) Camin,D.L., Rossini,F.D., J. Chem. Eng. Data
5(1960) 368
- 118) Pfaff,M., private Mitteilung, Universität Bochum
1986
- 119) Svejda,P., Kohler,F., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
87(1983) 672

Bei Herrn Prof. Dr. P. Svejda bedanke ich mich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. M. Schneider danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Nicht zuletzt danke ich allen Angehörigen des Instituts für Thermo- und Fluidodynamik und der Zentralen Werkstätten, die zum Zustandekommen der Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Name Georg Nowak

geboren 09.11.1956 in Ebstorf

Ausbildung

Schule 1963 - 1966 Volksschule in Uelzen

1966 - 1975 Herzog-Ernst-Gymnasium
in Uelzen

05.1975 Abitur

Studium 1975 - 1982 Chemiestudium an der
Universität Hannover

06.1982 Abschluß als
Diplom-Chemiker

Berufstätigkeit

1979 - 1981 Studentische Hilfskraft
im Lehrbereich für
Theoretische Chemie
der Universität Hannover

1982 - 1984 Wissenschaftliche
Hilfskraft und

1984 - 1986 Wissenschaftlicher
Mitarbeiter am
Institut für Thermo-
und Fluidodynamik der
Ruhr-Universität Bochum

